

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djillali Liabes de Sidi Belabbes

Faculté de Technologie

Département de Génie Civil et Travaux publics



# THÈSE

**Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat**

**Spécialité Génie Civil**

**Option Structures et Matériaux**

**Par : BENSATTALAH Tayeb**

**Intitulée**

**COMPORTEMENT VIBRATOIRE D'UN NANOTUBE DE**

**CARBONE SOUS L'EFFET THERMIQUE EN MILIEU**

**ÉLASTIQUE.**

Soutenue publiquement Le 01/12/2016 devant le jury composé de :

<b>ADDA BEDIA El Abbas</b>	<b>Pr UDL – SBA</b>	<b>Président du jury</b>
<b>HASSAINE Dauoadji Tahar</b>	<b>MCA UIK – Tiaret</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>TOUNSI Abdelouahad</b>	<b>Pr UDL – SBA</b>	<b>Co-Directeur de thèse</b>
<b>BOURADA Mohamed</b>	<b>MCA UDL – SBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>HADJI Lazreg</b>	<b>MCA UIK – Tiaret</b>	<b>Examineur</b>
<b>SID AHMED Houari</b>	<b>MCA UMS – Mascara</b>	<b>Examineur</b>
<b>ZIDOUR Mohamed</b>	<b>MCA UIK – Tiaret</b>	<b>Invité</b>

**Année universitaire 2016/2017**

## *Remerciement*

---

Je remercie mon Dieu pour son aide et sa protection. Merci d'avoir rendu ma vie réjouissante et significative. Je le prie encore pour m'aider à apprendre plus.

Si j'ai adopté l'emploi de la première personne du pluriel tout au long de la rédaction de ce mémoire c'est parce qu'une thèse n'est jamais le seul fait d'un individu mais d'une équipe. Je souhaiterais, dans ces quelques lignes, témoigner ma reconnaissance à ceux qui y ont contribué. ..

Pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner, pour sa patience, sa disponibilité exceptionnelle et sa direction scientifique avisée qui a guidé le développement de ce travail, j'exprime mes remerciements les plus vifs et les plus sincères à Monsieur Professeur E. ADDA BEDIA à l'Université Djillali Liabes De Sidi Bel Abbes, le directeur «la colonne vertébrale » du Laboratoire des matériaux et Hydrologie de l'université Djillali Liabes De Sidi Bel Abbes, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir toujours laissé sa porte ouverte tout au long devant les doctorants, la recherche et le savoir, où j'ai eu la chance de pouvoir travailler et vivre dans une ambiance exceptionnelle entouré par une équipe aussi sympathique que motivée. Pour tout cela, je souhaite d'autre fois de remercier le Professeur E. ADDA BEDIA, qui m'a fait l'honneur d'être à la fois le directeur de ce laboratoire et le président de mon jury. Je le remercie sincèrement d'autant plus qu'il a apporté un intérêt constant à cette thèse. Il en a aussi favorisé le déroulement en associant sympathie et professionnalisme chaque fois que j'ai eu besoin de son aide.

Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur Tahar HASSAINE DAOUDJI Professeur à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour m'avoir proposé ce sujet, pour sa confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de cette étude, pour sa disponibilité et les qualités scientifiques de son encadrement. Et Mille merci à mon Co-encadreur Monsieur Abdeouahad TOUNSI Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et cœur battant de ce laboratoire, pour son accueil au sein du Laboratoire des Matériaux et Hydrologie, pour m'exprimer toute ma reconnaissance pour leurs conseils avisés, leur rigueur scientifique et leur présence tout au long de ces trois années de travail.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Messieurs, L.HADJI, T.H. HOUARI MOHAMMED SID AHMED, M. BOURADA et M. ZIDOUR de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de cette thèse. Qu'il me soit permis de leur exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie une d'autre fois Monsieur M. ZIDOUR Maître de conférence à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour le soutien pendant ces trois ans de travail, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa motivation. Et Mille merci à Monsieur K.Bouakkaz le chef de département de Génie Civil à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour sa gentillesse et sa motivation.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers l'ensemble de mes collègues et personnes du Laboratoire des Matériaux et Hydrologie de l'Université Djillali Liabes, qui m'ont aidé tout le long de cette étude, pour les contacts humains particulièrement stimulants que nous avons pu partager.

Mes remerciements vont également aux membres de ma famille surtout BENSATTALAH Aissa qui m'ont supporté moralement durant toute la période de l'élaboration de cette thèse.

*Dédicaces*

---

*À Mes Parents  
À mes frères  
À mes sœurs*

## *Résumé*

---

Sur la base de la théorie élastique non-locale on a développé le modèle élastique non-local de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko pour analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone situé dans un milieu élastique sous l'effet thermique et la chiralité

L'influence des différents paramètres sur la fréquence de vibration est analysée et discutée. Le module de Young utilisé dans cette étude de trois types de nanotubes monocouche de carbone (SWCNTs), armchair, zigzag et chiral, est retiré de littérature. Ces résultats numériques sont calculés sur la base de la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Ils sont en bon accord avec les résultats expérimentaux existants.

Généralement, les propriétés des nano-composites sont affectées par les conditions d'environnement qui introduisent des variations de déformation en l'absence de tout chargement mécanique. Pour cela on a étudié l'effet thermique sur la vibration libre d'un nanotube de carbone dans un milieu élastique.

Les résultats obtenus indiquent la dépendance de la fréquence de vibration avec la chiralité du nanotube, l'effet non-local ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), l'effet thermique, le mode vibratoire ( $N$ ) et le paramètre du module Winkler ( $k_{win}$ ) du milieu élastique.

Cette recherche sera utilisée comme référence pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone dans les nano-composites.

**Mots clé** : Nanotube, Nanomatériaux, Vibration, Armchair, Zigzag, Non-local.

## *Abstract*

---

Based on the non-local elasticity theory, Euler–Bernoulli beam theory (EBT), Timoshenko beam theory (TBT) have been implemented to investigate the free vibration of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) which are embedded in an elastic medium including the thermal and chirality effects. The investigation of various parameters on the vibration frequency is studied and discussed. Young's modulus used in this study for three types of carbon single well nanotubes (SWCNTs), armchair, zigzag and chiral, withdrew from literature. These numerical results are calculated on the basis of the simulation of the molecular dynamics (MD). They are in good agreement with existing experimental results.

Generally, nano-composite properties are affected by the environmental conditions that introduce changes in strain in the absence of mechanical loading. For this we studied the thermal effect on the free vibration of a carbon nanotube in an elastic medium.

The results indicate the dependence of the frequency of vibration with the chirality of the nanotube, the non-local ( $e_0a$ ), the ratio ( $L / d$ ), the thermal effect, the vibration mode ( $N$ ) and the parameter Winkler module ( $k_{win}$ ) of the elastic medium.

This research will be used as reference for the application and use of carbon nanotubes in nano-composites.

**Keywords:** Nanotube, Nanomaterials, Vibration, Armchair, Zigzag, Non-local.

استنادا على نظرية المرونة غير محلية تم تطوير نموذج مرن غير محلي لرافد أويلر-برنولي وتيموشينكو لتحليل الاهتزاز الحر للأنايبب الكربون الموجود في وسط مرن (مصفوفة بوليمار). تحت تأثير تغير الحرارة والهيكل.

. ويتم تحليل تأثير المتغيرات المختلفة على تردد الاهتزاز ومناقشتها. معامل يونغ المستخدم في هذه الدراسة لثلاثة أنواع من الأنايبب النانوية الكربونية أحادي الطبقة (SWCNTs) ، أرشار، زيقرق، شيرال ، ، اخذت من الدراسات السابقة. وحسبت هذه النتائج العددية على أساس محاكاة ديناميك الجزيئية (MD) وهم في اتفاق جيد مع النتائج التجريبية الحالية.

عموما، تتأثر خصائص نانو مركب بحسب او وفق الظروف البيئية التي تدخل في تغير التشوهات مع غياب جميع الاحمال الميكانيكية. لهذا قمنا بدراسة تأثير تغير الحرارة على الاهتزاز الحر للأنايبب الكربون الموجود في وسط مرن (مصفوفة بوليمار).

وتشير النتائج المتحصل عليها الارتباط وتيرة اهتزاز مع هيكل الأنايبب، وغير المحلي ( $e_0a$ ) ، ونسبة ( $L/d$ ) وتأثير حراري، ونمط الاهتزاز ( $N$ ) والمعامل وحدة وينكلر ( $K_{win}$ ) للوسط المرن.

وسوف تستخدم هذه الدراسة كمرجع لتطبيق واستخدام أنابيب الكربون النانوية في نانو المواد المركبة.

**الكلمات المفتاحية** الأنايبب نانومترية, نانو المواد, اهتزاز, أرشار, زيقرق , غير محلي.

Remerciement.....	i
Dédicaces .....	iii
Résumé .....	iv
Abstract .....	v
ملخص.....	vi
Sommaire .....	7
Liste des tableaux .....	x
Liste des figures .....	xii
Introduction générale.....	1
<b>CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOTUBES DE CARBONE .....</b>	<b>6</b>
1.1 Introduction.....	6
1.2 Carbone et ses structures cristallines: .....	7
1.3 Les différentes phases allotropiques de carbone : .....	9
1.3.1 Le graphite .....	9
1.3.2 Le diamant .....	10
1.3.3 Les Fullerènes .....	11
1.3.4 Le graphène .....	12
1.4 Le nanotube de carbone .....	12
1.4.1 Historique .....	12
1.4.2 Structure géométrique.....	14
1.4.3 Chiralité des nanotubes.....	15
1.5 Les types des nanotubes de carbone .....	16
1.5.1 Les nanotubes de carbone mono-parois (monocouche).....	17
1.5.2 Les nanotubes de carbone multi-parois (multicouches) .....	18
1.6 Synthèse de nanotubes :.....	19
1.7 Purification des nanotubes .....	31
1.8 Propriétés des nanotubes de carbone .....	34
1.8.1 Propriétés mécaniques .....	35
1.8.2 Propriétés thermiques .....	36



---

1.8.3	Propriétés optiques .....	37
1.8.4	Propriétés de capillarité .....	38
1.8.5	Propriétés électroniques.....	39
1.8.6	Propriétés chimiques et physico-chimiques .....	40
1.9	Défauts des nanotubes de carbone .....	40
1.10	Conclusion .....	43
<b>CHAPITRE 2. LES NANOCOMPOSITES (POLYMÈRE-NANOTUBES DE CARBONE)</b> .....		<b>44</b>
2.1	Introduction.....	44
2.2	Généralités sur la structure des polymères .....	45
2.3	Classification des polymères .....	47
2.3.1	Classification suivant l'origine.....	47
2.3.2	Classification en fonction de l'architecture.....	48
2.3.3	Classification suivant les propriétés .....	49
2.3.3.1	Les matrices métalliques: .....	49
2.4	Structures moléculaire des polymères solides .....	55
2.4.1	Structure amorphe et cristallin.....	55
2.4.2	Structure semi-cristalline:.....	56
2.5	Les nanocomposites et différences avec les composites « classiques » .....	56
2.5.2	Classification des nanocomposites: .....	57
2.5.3	Propriétés des nanocomposites (polymère/NTC): .....	59
2.5.4	Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère: .....	61
2.5.5	Techniques de mise en œuvre:.....	61
2.5.6	Dispersion des renforts: .....	63
2.5.6.2	Dispersion mécanique par tricylindre: .....	64
2.5.7	Marché:.....	65
2.6	Conclusion: .....	67
<b>CHAPITRE 3. L'EFFET THERMIQUE ET LA CHIRALITÉ SUR COMPORTEMENT VIBRATOIRE D'UN NANOTUBE DANS UN MILIEU ÉLASTIQUE .....</b>		<b>68</b>
3.1	Introduction.....	68
3.2	L'effet thermique et la chiralité sur le comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche en milieu élastique .....	70

3.3 Partie A : l'effet de la chiralité et le milieu élastique sur la vibration d'un nanotube monocouche :	70
3.3.1 Théorie des milieux élastique	70
3.3.2 Modèle de Timochenko	71
3.3.3 La structure atomique du nanotube de carbone à paroi simple (SWCNT)	72
3.3.4 Modèle non local élastiques de poutre Timoshenko de (SWCNT)	73
3.3.5 Résultats et discussions	78
3.4 Partie B : l'effet thermique et la chiralité sur la vibration d'un nanotube monocouche dans un milieu élastique	87
3.4.1 Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche sous l'effet thermique	87
3.4.2 Résultats et discussions	89
3.5 Conclusion	94
<b>CHAPITRE 4. L'INFLUENCE DES CONDITIONS AUX LIMITES SUR LE COMPORTEMENT VIBRATOIRE D'UN NANOTUBE TYPE ARMCHAIR EN MILIEU ÉLASTIQUE SOUS L'EFFET THERMIQUE</b>	
<b>.....</b>	<b>96</b>
4.1 Introduction	96
4.2 Formulation Mathématique :	97
4.3 Les Solutions Mathématique	97
4.4 Les conditions aux limites	98
4.4.1 Encastré-Encastré (C-C):	98
4.4.2 Encastré-Simple :	99
4.4.3 Simple-Simple :	100
4.4.4 Encastré-Libre :	101
4.5 Résultats et discussions:	102
4.6 Conclusion	107
Conclusion générale et perspectives	109
Références	111

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau (1.1)</b> Les résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD [Gohier 2007]. .....	27
<b>Tableau (1.2)</b> Avantages et inconvénients des trois principales méthodes de synthèse de NTC. ....	30
<b>Tableau (1.3)</b> Quelques propriétés mécaniques des nanotubes de carbone. ....	35
<b>Tableau (1.4)</b> Comparaison de la conductivité thermique des NTC avec celle de d'autres matériaux. .....	37
<b>Tableau (2.1)</b> Structures chimiques de quelques polymères. [Com 2005a] .....	46
<b>Tableau (2.2)</b> Les composites à matrice métallique. [Hassen 2010].....	50
<b>Tableau (2.3)</b> Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP). [Hassen 2010].....	52
<b>Tableau (2.4)</b> Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD). [Hassen 2010] .....	54
<b>Tableau (2.5)</b> Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. [Koo 2006]	57
<b>Tableau (3.1)</b> Le module de Young de différentes chiralités de nanotube SWCNT [Bao 2004].....	79
<b>Tableau (3.2)</b> Les valeurs de rapport de fréquence pour différente chiralité, en variant le nombre de mode (N) et rapport (L/d) des nanotubes de carbone ou ( $e_0 a = 2$ nm).....	83
<b>Tableau (3.3)</b> les valeurs de rapport de fréquence pour différente chiralité, en variant et rapport (L/d) et la ( $k_0$ ) des nanotubes de carbone ou ( $e_0 a = 2$ nm) et le nombre de mode (N=1).....	86
<b>Tableau (3.4)</b> Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type armchair pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $e_0 a = 2$ nm, L/d=10).....	93
<b>Tableau (3.5)</b> Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type chiral pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $e_0 a = 2$ nm, L/d=10).....	93
<b>Tableau (3.6)</b> Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $e_0 a = 2$ nm, L/d=10).....	93
<b>Tableau (3.7)</b> Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche pour différentes chiralité, module de winker ( $K_0$ ), températures ( $\theta=25^\circ$ ) et rapport (L/d), ( $e_0 a = 2$ nm), (N=1).....	94
<b>Tableau (4.1)</b> Les trois premiers fréquences non-dimensionnelles ( $w_{NE}, w_{LE}$ ) de poutre nonlocal Euler-Bernoulli pour simplement appuyée, Encastrée-simple, Encastrée- Encastrée et Encastrée-Libre avec ( $k_{win}=0, \theta=0, L/d=10$ ).....	103
<b>Tableau (4.2)</b> l'effet de module de Winkler sur les trois premiers fréquences non-dimensionnel $\sqrt{\lambda}$ de la poutre nonlocal Euler-Bernoulli pour les quatre type des conditions aux limites avec (L/d=10, $\theta=0$ ).....	104

<b>Tableau (4.3)</b> L'effet de changement de la température sur les trois premiers fréquences non-dimensionnelles de la poutre non-local Euler-Bernoulli pour les diverses conditions d'appuis avec ( $k_{win}=0.1$ end $L/d=10$ ) .....	105
---	-----

## Liste des figures

---

<b>Figure (1.1)</b> Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation $sp$ .....	8
<b>Figure (1.2)</b> Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation $sp^2$ .....	8
<b>Figure (1.3)</b> Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation $sp^3$ .....	8
<b>Figure (1.4)</b> Les phases simplifiées du carbone : phases en fonction de la pression et de la température.....	9
<b>Figure (1.5)</b> Structure du graphite hexagonal.....	10
<b>Figure (1.6)</b> Structure du diamant.....	10
<b>Figure (1.7)</b> Structures C60 ,C70 et C80[Marcoux 2002]. .....	11
<b>Figure (1.8)</b> structure cristalline de graphène.....	12
<b>Figure (1.9)</b> Images MET de nanotubes de carbone, publiées en 1952.....	13
<b>Figure (1.10)</b> Enroulement d'une feuille de graphène pour obtenir un NTC.....	14
<b>Figure (1.11)</b> Hélicité des nanotubes.....	15
<b>Figure (1.12)</b> Les différents types d'enroulement de nanotubes de carbone.....	16
<b>Figure (1.13)</b> représentation graphique d'un SWNT (à gauche)et image microscopique électronique transmission de plusieurs SWNT (à droite). .....	17
<b>Figure (1.14)</b> Schéma d'un cristal de 7 nanotubes.....	18
<b>Figure (1.15)</b> Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin [Izard 2004]......	19
<b>Figure (1.16)</b> Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique [Marcoux 2002]. .....	21
<b>Figure (1.17)</b> Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....	22
<b>Figure (1.18)</b> Réacteur de synthèse laser continu ( $CO_2$ ) de l'ONERA [Castignolles 2004]. .....	22
<b>Figure (1.19)</b> Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]......	25
<b>Figure (1.20)</b> Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005]......	25
<b>Figure (1.21)</b> Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011]......	26

<b>Figure (1.22)</b> à gauche : Schéma du Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999].	28
<b>Figure (1.23)</b> a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] b. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga1 2000]	38
<b>Figure (1.24)</b> Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs indices de chiralité (n, m)	39
<b>Figure (1.25)</b> Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.	41
<b>Figure (1.26)</b> Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoit).	41
<b>Figure (1.27)</b> Une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).	42
<b>Figure (1.28)</b> Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.	42
<b>Figure (1.29)</b> Image (MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des (SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.	43
<b>Figure (2.1)</b> Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]	46
<b>Figure (2.2)</b> Application des résines époxy [Hassen 2010]	53
<b>Figure (2.3)</b> Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.	56
<b>Figure (2.4)</b> Structure d'un polymère semi-cristallin.	56
<b>Figure (2.5)</b> L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [Bozlar 2009].	63
<b>Figure (2.6)</b> a)Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig,Allemagne). [Bozlar 2009]	64
<b>Figure (2.7)</b> Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.	66
<b>Figure (2.8)</b> Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères.	66
<b>Figure (3.1)</b> poutre Timochenko incorporée dans un milieu élastique.	71
<b>Figure (3.2)</b> Différence entre la déformation d'une poutre Timochenko et d'Euler Bernoulli.	71
<b>Figure (3.3)</b> les valeurs du rapport de fréquence( $\omega_{NT}/\omega_{NE}$ ) de nanotube de carbone armchair (20,20).	80

<b>Figure (3.4)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ).....	81
<b>Figure (3.5)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du rapport ( $L/d$ ) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $N=1$ ).....	82
<b>Figure (3.6)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type armchair, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).....	84
<b>Figure (3.7)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type chiral, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).....	84
<b>Figure (3.8)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).....	85
<b>Figure (3.9)</b> le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).....	85
<b>Figure (3.10)</b> Vibration transversale d'une poutre élastique sous l'effet thermique. ....	87
<b>Figure (3.11)</b> L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type armchair et ( $L/ d = 10$ , $N =1$ ).....	91
<b>Figure (3.12)</b> L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type chiral et ( $L/ d = 10$ , $N =1$ ).....	91
<b>Figure (3.13)</b> L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag et ( $L/ d = 10$ , $N =1$ ).....	92
<b>Figure (3.14)</b> L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type armchair, chiral, zigzag et ( $L/ d = 10$ , $N =1$ ).....	92
<b>Figure (4.1)</b> l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une simple-simple avec ( $k_{win}=0.1$ , $\theta=40$ , $L/d=10$ ). ....	106
<b>Figure (4.2)</b> l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une encastéré-encastéré avec ( $k_{win}=0.1$ , $\theta=40$ , $L/d=10$ ). ....	106
<b>Figure (4.3)</b> l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une encastéré-simple avec ( $k_{win}=0.1$ , $\theta=40$ , $L/d=10$ ). ....	107

## Introduction générale

Depuis longtemps, l'ingénieur a pris conscience de l'importance des efforts des vibrations et des chocs mécaniques sur la vie des structures et sur le bien-être et la santé des individus. Généralement considérées comme perturbatrices, les vibrations sont la cause d'imprécision, de bruit d'usure prématurée et de fatigue des composants d'une structures.

Dans l'industrie, on s'intéresse à l'analyse vibratoire pour deux raisons :

- une excitation vibratoire trop importante peut entraîner des dommages, tels que la rupture par fatigue vibratoire, ou générer des nuisances sonores ;
- l'analyse des vibrations d'une machine peut permettre de diagnostiquer des problèmes d'équilibrage ou d'alignement d'arbre, ainsi que des défauts de roulements ou d'orbites.

Aussi dans l'ingénierie, la compréhension du comportement vibratoire des systèmes mécaniques et structurels est important pour la conception, à la construction et l'exploitation d'une variété de machines et structures.

L'échec de la plupart des éléments et des systèmes mécaniques et structurelles peut être associé à des vibrations. Par exemple, les échecs de la lame et de disque dans les turbines à vapeur et à gaz et les défaillances structurelles dans les avions sont généralement associés à des vibrations et la fatigue qui en résulte. Vibration dans les machines conduit à une usure rapide des pièces telles que les engrenages et les paliers, le desserrage des fixations comme les écrous et boulons, mauvaise finition de surface lors de la découpe de métal, et un bruit excessif. Des vibrations excessives dans des machines provoquent non seulement l'échec des composants et des systèmes, mais aussi la gêne pour les humains. Par exemple, le déséquilibre dans les moteurs diesel peut provoquer des ondes de sol assez puissant pour créer une nuisance dans les zones urbaines. Avions supersoniques créer des bangs supersoniques qui brisent les portes et les fenêtres. Plusieurs échecs spectaculaires des ponts, des bâtiments et les barrages sont associés à des vibrations induites par le vent, ainsi que le mouvement de masse oscillante lors de tremblements de terre.

Depuis maintenant un peu plus de vingt ans, la recherche scientifique dans le domaine des nanos a émergé et s'est développée de manière accrue. Les découvertes des fullerènes en



1985 puis des nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) en 1991 et mono-feuillets (SWCNTs) en 1993 ont été des événements majeurs. Elles ont tout simplement révolutionné nos connaissances sur les structures cristallines du carbone. La nature, les dimensions ainsi que la géométrie particulière des nanotubes de carbone (CNTs) induisent une combinaison de propriétés dont l'intérêt n'est plus à démontrer. Grâce à leurs propriétés qualifiées d'exceptionnelles, les CNTs sont souvent perçus comme le matériau du futur. Leur potentiel d'applications est en effet hors du commun. Même si de nombreuses recherches dans ce domaine ont été entreprises, peu de dispositifs ou de nouveaux matériaux à base de CNTs ont pu être commercialisés.

À l'heure actuelle, Les nanotubes de carbone sont provoqués une révolution dans le domaine de ce monde innovant. Ces nano-objets possèdent des propriétés électriques et mécaniques originales. Ainsi, ils ont provoqué un réel engouement dans de nombreux laboratoires de recherche puisqu'ils apportent une richesse incontestable dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la chimie, la biochimie, l'électrochimie et l'industrielle. Un monde qui nous promet des produits plus petits, plus légers, moins onéreux, un monde qui nous propose des ordinateurs plus performants, des moyens de communication plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre, un cadre de vie plus agréable. Ce nouveau domaine de recherche, transversal à de nombreuses disciplines scientifiques (biologie, physique, chimie...), annonce l'avènement d'une nouvelle révolution industrielle. L'élaboration de structures, dispositifs ou de systèmes à l'échelle nanométrique possède l'avantage de réduire la consommation d'énergie et de matière, que ce soit pour leur fabrication, ou pour leur fonctionnement. Au cœur de l'intense recherche qui a lieu sur les nano-structures, les matériaux carbonés occupent une place privilégiée. Avant 1985, on ne connaissait que deux phases cristallines du carbone : le diamant et le graphite. Une nouvelle phase fut mise en évidence à cette date, conséquence des recherches menées par Kroto et Smalley [Kroto 1985]: il s'agit de la famille des fullerènes. Cette nouvelle forme allotropique, qui se présente sous la forme d'une cage de carbone, suscita rapidement un grand intérêt de la part de la communauté scientifique.

La méthode mécanique des milieux continus ont été effectivement utilisés pour étudier le comportement mécanique non seulement de SWCNTs, mais aussi de MWCNTs [S. Benguediab 2014, S. Tounsi 2013]. L'approche de la mécanique des milieux continus a été largement employé et avec succès dans l'étude du comportement des nanostructures dans

diverses actions extérieures [Q. Wang 2006, Benzair 2008, Y. Gafour 2013, M. Zidour 2012]. Une grande majorité des théories structurelles ont été dérivées en utilisant l'hypothèse que la contrainte à un point ne dépend que de la déformation de ce point. Dans la théorie d'élasticité nonlocal proposée par Eringen [Eringen 1983, 1972], la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considéré comme une fonction du champ de déformation estimée à chaque point dans le corps. Peddieson et al [Pietronero 1981], Zhang et al [Zhang 2006,2007], Wang. Q [Wang 2005], et Heireche et al. [Heireche 2008] ont utilisé les équations constitutives de l'élasticité nonlocal pour étudier les vibrations et le flambage des NTC. Des études récentes indiquent que les nanotubes de carbone (NTC) ont une des propriétés mécaniques et thermiques [Dresselhaus et Avouris 2001 Zidour et al. 2015], possèdent supérieure électronique, d'autres études ont montré qu'ils ont de bonnes propriétés récemment CNT peut être utilisé dans des structures nanocomposites (carbon nanotube-reinforced composite (CNTRC)) [Tagrara et al. 2015],[ Aydogdu 2014], peut être utilisé pour nanoélectroniques et nano dispositifs [Dai et al. 1996, Baghdadi et al. 2015, Besseghier et al. 2015].

Malgré ces avancement et ces révolutions dans le domaine technologie plus précisément nanotechnologie, reste toujours l'analyse des vibrations linéaires ou non linéaires une thématique actuelle importante, tant d'un point de vue académique qu'industrielle et qui touche de nombreux domaines, tels que l'aéronautique, le génie civil, les transports, l'acoustique musicale ou encore le génie nucléaire. Pour ces vibrations, la gamme de techniques ou de logiciels dédiés à l'étude expérimentale ou numérique est très large et permet de traiter un grand nombre de problèmes de structures. La vibration et la stabilité des structures situées dans les fondations élastiques ont été largement adoptée par plusieurs recherches pour modéliser divers problèmes constructifs pendant les décennies passées. Actuellement, pour décrire les interactions dans les matériaux composites entre le renfort et la matrice, les scientifiques ont proposé de divers genres de modèles de base. Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant.

Le but de ce travail est d'analyser le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone monocouche (SWCNT) dans un milieu élastique (matrice polymère) sous l'effet

thermique, pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal pour un cas nano-poutre simplement appuyée. De plus, on a développé des modèles élastiques nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli pour analyser l'influence des conditions aux limites sur la vibration libre d'un nanotube monocouche type armchair (SWCNT) entouré par une matrice polymère (fondation de type Winkler) sous l'effet thermique. Dans le présent travail, les modules de Young utilisés dans cette étude de trois types de nanotubes monocouche de carbone SWCNT, armchair, zigzag et chiral, sont calculés par Bao WenXing et al [Bao 2004]. Différents paramètres qui influent sur les vibrations ont été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $\epsilon_0 a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $N$ ), le coefficient de Winkler, la chiralité du nanotube ( $n, m$ ), les conditions d'appuis et le changement de la température( $\theta$ ).

Ce travail est composé de quatre chapitres: Dans le premier chapitre, nous décrirons les différents type de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés et les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. De nombreuses applications seront ensuite présentées. Enfin, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone et nous s'intéressons à leurs applications et leurs risques.

Le second chapitre présentera les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposite à matrice polymère et à renforts de (NTC). Ensuite, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (polymère / NTC).

Puis dans le troisième chapitre, nous présenterons l'effet thermique et chiralité sur le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone monocouche entouré par matrice polymère (un milieu élastique), on commence par le développement du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko. Ensuite nous utilisons différents paramètres qui peuvent influencer la vibration, et nous s'intéresserons à l'effet de la fondation de type Winkler.

Le dernier chapitre sera consacré à l'analyse du comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche type Armchair (SWCNT) situé dans un milieu élastique sous les

différents cas de conditions aux limites, pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli sur la base de la théorie élastique nonlocal. Différents paramètres qui influent sur les vibrations ont été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), et la chiralité du nanotube ( $n$ ). Enfin nous interpréterons les résultats obtenus.

Ce travail de thèse se termine par une conclusion générale relative à ce travail de recherche.

# *Chapitre 1. Généralités sur les nanotubes de carbone*

---

## **1.1 Introduction**

D'après la découverte une nouvelle forme allotropique du carbone, un nouveau monde a été créé un mode qui nous promet des produits plus petits, plus léger, moins onéreux s'appelle le nano-monde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Le nano-monde porteur de promesses scientifiques et technologiques permettant à chacun de vivre dans un cadre agréable, dans un environnement plus propre, ayant accès à des traitements médicaux plus efficaces, disposant des moyens de communication plus performante.

Ce monde fascinant vise à élaborer de nouveaux matériaux et des composants toujours plus petits, à construire «atome par atome» de nouvelle molécules puis à les assembler pour réaliser de nouvelle fonctions, et à exploiter des phénomènes nouveaux qui n'apparaissant, qu'à l'échelle du nanomètre .l'un a ces matériaux est les nanotubes de carbone.

Ce premier chapitre, est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone. Nous commencerons par décrire Les formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant et les Carbones "mal organisés" ainsi que Les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multi-feuillets et mono-feuillets. En second lieu nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Après avoir présenté leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous

donnerons les Défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous s'intéressons à leurs applications et leurs risques.

## 1.2 Carbone et ses structures cristallines:

Connu depuis l'Antiquité, le carbone est le sixième élément le plus abondant de l'Univers et le 14ème élément le plus abondant sur Terre dont il représente 0,032% de la croûte [Aubouin1968].

La particularité de cet élément parmi d'autres, réside dans le fait que le nombre des composés dans lequel il intervient dépasse de loin la somme des composés de tous les autres éléments du tableau périodique. De plus, la capacité du carbone à s'hybrider en fait un des éléments les plus polyvalents.

Le carbone possédant 6 électrons, sa configuration électronique est :  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ . Il possède 4 électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type  $\sigma$  ou de type  $\pi$ .

Les liaisons de type  $\pi$  sont toujours accompagnées d'une liaison de type  $\sigma$  ou de type  $\pi$ . Le recouvrement des fonctions électroniques dans une liaison  $\pi$  est plus faible. Ces liaisons sont donc moins « solides ».

La réorganisation des orbitales appelée hybridation, permet à l'atome de carbone de se lier de manière stable à d'autres atomes : deux, trois ou quatre atomes voisins. Les électrons des orbitales 2s et 2p peuvent se répartir de différentes manières et former ainsi trois types d'hybridation :

- **L'hybridation sp :** Dans ce cas la seule orbitale 2s se combine avec une seule des trois orbitales 2p du carbone, on obtient alors deux nouvelles orbitales dont l'hybridation est sp. Ces deux orbitales s'orientent avec un angle de  $180^\circ$  entre elles pour donner un arrangement linéaire (à une dimension). Les deux orbitales 2p non-hybridées restent en place perpendiculairement aux deux orbitales sp.

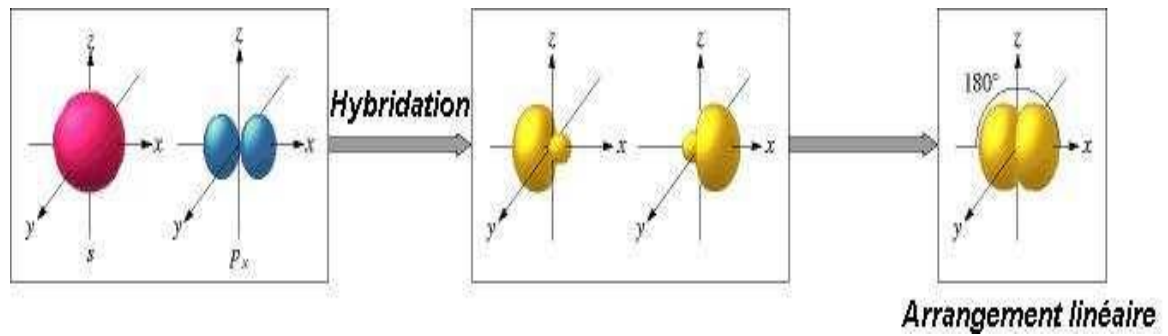


Figure (1.1) Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation  $sp$ .

- **L'hybridation  $sp^2$**  : Maintenant si l'orbitale 2s se combine avec deux orbitales 2p du carbone, on obtient trois nouvelles orbitales dont l'hybridation est  $sp^2$ . Ces trois nouvelles orbitales s'orientent avec un angle de  $120^\circ$  entre elles pour donner un arrangement triangulaire (à deux dimensions).

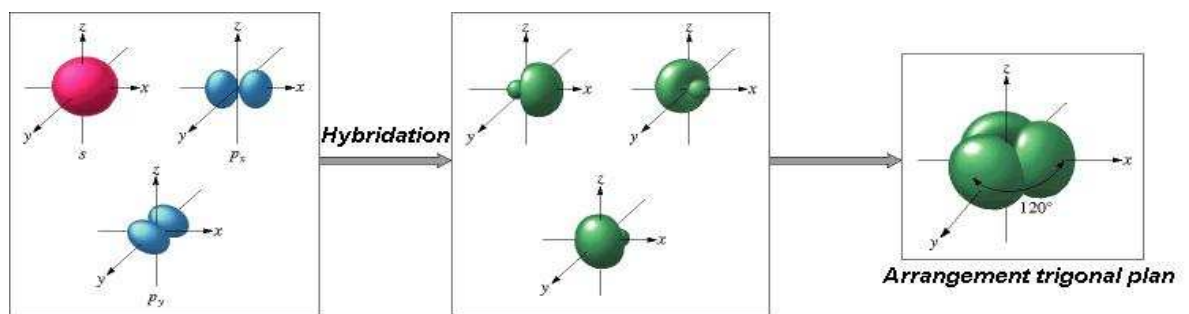


Figure (1.2) Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation  $sp^2$ .

- **L'hybridation  $sp^3$**  : Dans le troisième cas, l'orbitale 2s se combine avec trois orbitales 2p du carbone. On obtient alors quatre nouvelles orbitales dont l'hybridation est  $sp^3$ . Ces quatre nouvelles orbitales s'orientent avec un angle de  $109,5^\circ$  entre elles pour donner un arrangement tétraédrique (ou quadratique à trois dimensions).

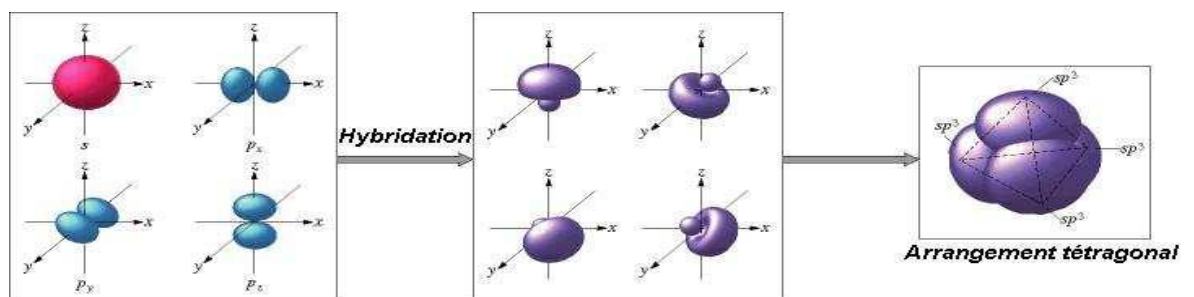


Figure (1.3) Représentation schématique de la réorganisation des orbitales dans le cadre d'une hybridation  $sp^3$ .

### 1.3 Les différentes phases allotropiques de carbone :

Les différentes hybridations du carbone sont à l'origine de la formation des formes allotropiques du carbone, les diamants, les graphites et les fullerènes et la figure suivante représente le diagramme de phases simplifié du carbone.

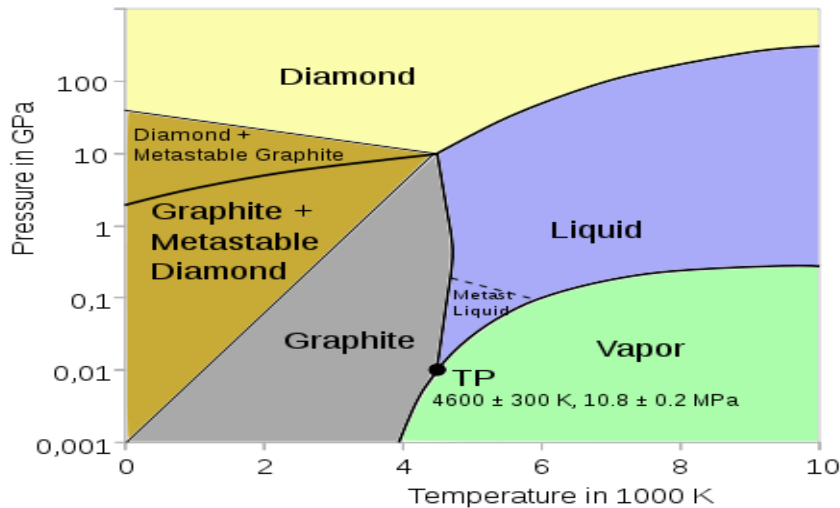


Figure (1.4) Les phases simplifiées du carbone : phases en fonction de la pression et de la température.

#### 1.3.1 Le graphite

Le graphite est la forme allotropique plus connue de carbone, il se présente comme un solide noir et brillant, il est longtemps utilisé notamment pour l'écriture on il est présent dans l'encre de chine et utilisé pour les mines de crayon, les atomes de carbones son frottement liés par des liaisons covalentes de type  $sp^2$ . Il correspond à un empilement de mono feuillets que l'on appelle le graphène, distants de 0,34, chaque feuillet de graphène correspond à un arrangement hexagonal, en forme de nid d'abeille, d'atome de carbone distants de 0,142 nm l'un et l'autre.



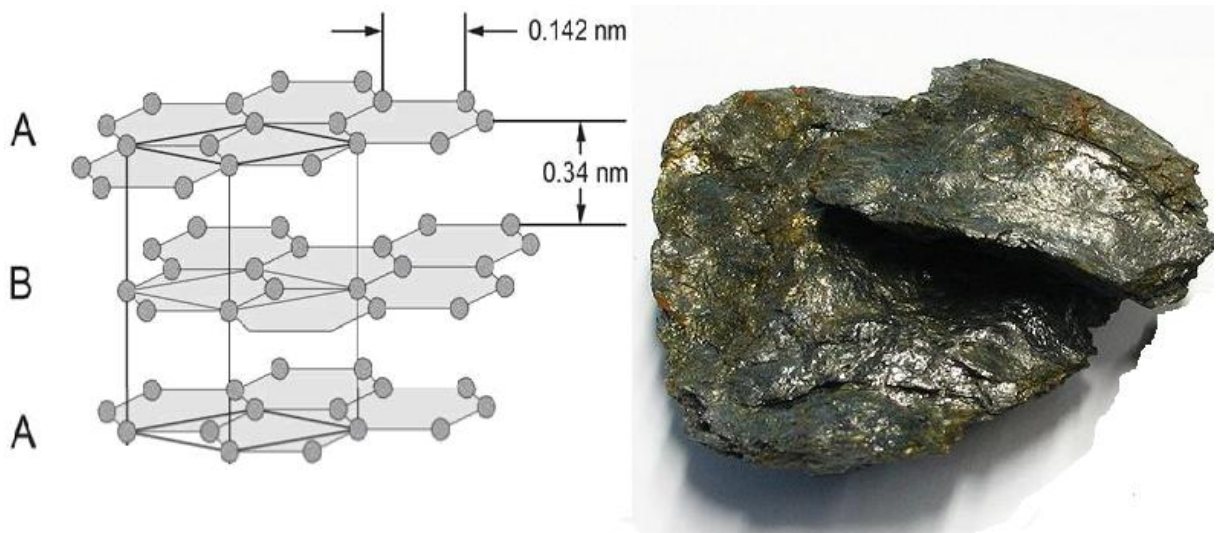


Figure (1.5) Structure du graphite hexagonal.

### 1.3.2 Le diamant

Cette forme allotropique du carbone est plus rare dans la nature. Le diamant se présente sous forme de cristaux transparents et brillants. C'est la substance la plus dure connue: on l'utilise comme abrasif durable. C'est également du carbone pur. Dans le diamant, les atomes de carbone sont unis par des liaisons covalentes sont état hybridation  $sp^3$ . Chaque atome est uni à 4 voisins par une simple liaison. La distance entre 2 atomes voisins est 0,154 nm. Cet important réseau de liaisons covalentes et la particularité de la liaison carbone-carbone sont responsables de la dureté du diamant. La liaison carbone-carbone est apolaire et le faible nombre d'électrons de l'atome de carbone (6) engendre peu de répulsions électrostatiques entre les atomes. La liaison carbone-carbone du diamant est extrêmement forte.

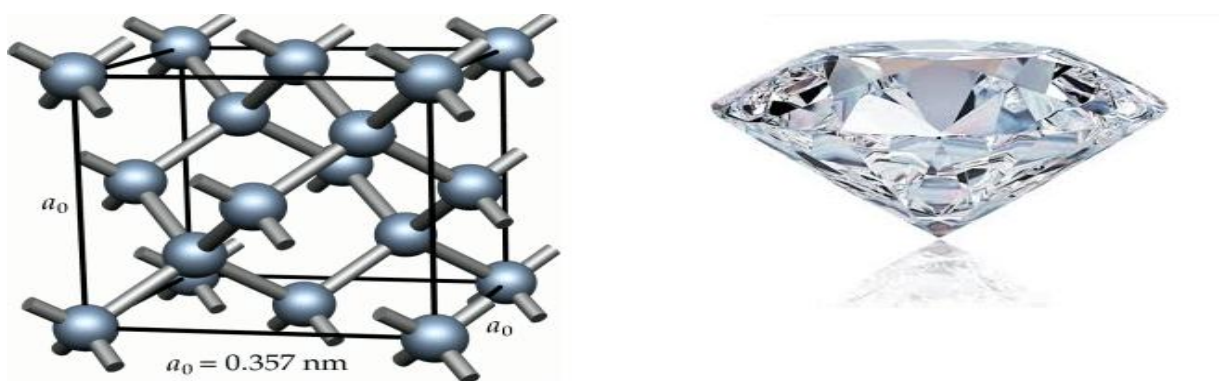


Figure (1.6) Structure du diamant.

Le diamant est un isolant mais c'est un excellent conducteur thermique. La conduction thermique d'un matériau est liée à la capacité qu'ont les atomes ou les molécules à transmettre une vibration d'un bout à l'autre de l'échantillon. Grâce au solide maillage de liaisons covalentes, la vibration d'un atome de carbone dans une partie chaude du cristal est rapidement transmise aux parties froides éloignées.

### 1.3.3 Les Fullerènes

Les fullerènes sont des structures sphériques constituées de 60 atomes de carbone, vaporisés par ablation laser à partir du graphite dans un premier temps par Kroto et al pour expliquer les mécanismes de formation des chaînes de carbone dans l'espace interstellaire. Longtemps annoncés comme déterminant le diamètre minimum des nanotubes fermés, de nombreuses études retracent leur découverte, et leurs propriétés structurales [Curl 1991, Bernier 1993, Kroto 1992, Rao 1995]. Leur nom provient de Buckminster Fuller, architecte du début du 20<sup>ème</sup> siècle, inventeur des dômes géodésiques.

Cette géométrie à soixante nœuds était déjà connue depuis des siècles notamment dans les structures chinoises dans les temples, et dont la structure plus contemporaine est le ballon de football. D'un point de vue topologique, les fullerènes C<sub>60</sub> possèdent 12 pentagones non adjacents pour assurer la stabilité de la structure, et sont formés de  $(n-20)/2$  hexagones. La plus petite structure comporte 60 atomes de carbone. [Kroto 1985]

Les fullerènes ont des bonnes propriétés mécaniques, électriques, optiques et catalytiques, ils résistent à une pression de 3000Å sans déformation irréversible. C'est aussi le plus symétrique car il est sphérique. On peut ajouter des atomes de carbone à C<sub>60</sub> pour construire le C<sub>70</sub> (25 hexagones, 12 pentagones) et le C<sub>80</sub> (30 hexagones, 12 pentagones) voir la figure (1.7) les atomes ajoutés sont présentés en rouge. [Hauptmann 2003][Ferrier 2004]

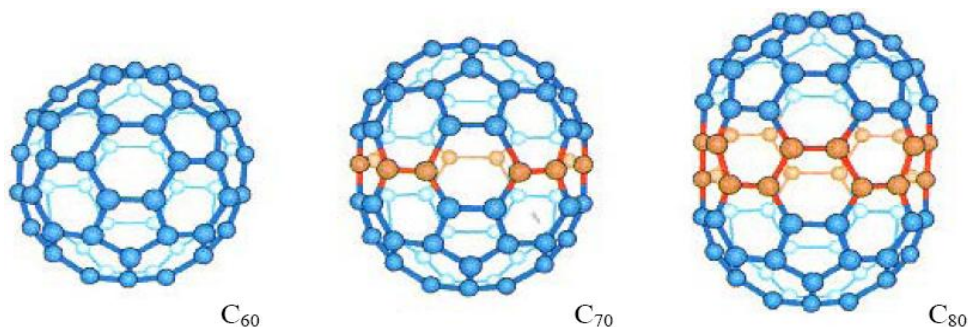


Figure (1.7) Structures C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> et C<sub>80</sub>[Marcoux 2002].

### 1.3.4 Le graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel d'atome de carbone, c'est un plan de graphite isolé, il possède donc une structure hexagonale avec des liaisons de type  $sp^2$ . jusqu'à récemment, il était juste un objet théorique, servait notamment de modéliser les propriétés des nanotubes. [Novoselov 2005]

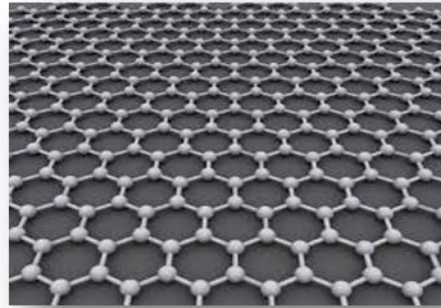


Figure (1.8) structure cristalline de graphène.

Le graphène se trouve à l'état naturel dans les cristaux de graphite ; le graphite se définit en effet comme un empilement de feuilles de graphène. Plusieurs techniques ayant pour but de rendre le graphène exploitable ont vu le jour ces dernières années.

Depuis 2009, année où seulement deux sociétés (Graphene Industries et Graphene Works) étaient capables de le produire, de nombreux projets publics et privés ont vu le jour avec pour objectif de diminuer le coût, jusqu'alors prohibitif, du matériau. Parmi ces programmes, on peut citer une première tentative de Ningbo Moxi Co. Ltd1, qui se serait lancé en juillet 2011 dans l'étude et la construction d'une ligne de production capable de fabriquer 30 tonnes de graphène par an à un coût qui pourrait être inférieur à 1 \$ le gramme.

## 1.4 Le nanotube de carbone

### 1.4.1 Historique

Les nanotubes de carbone sont l'un des quatre états allotropies connus du carbone. Ce sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que larges, d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ils ont de quelques microns à quelques dizaines de microns de longueur. Ces matériaux sont les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie et ils sont souvent présentés comme le matériau miracle du XXI<sup>ème</sup> siècle.

En 2004, plus de deux milles articles scientifiques ont été publiés à leur propos [Diana 2007], et aujourd'hui encore, il ne se passe guère de semaine sans que les revues scientifiques les plus prestigieuses n'ajoutent à cette liste une floraison remarquable pour un domaine aussi jeune.

Jusqu'en 1985, les seules formes cristallines connues du carbone étaient le graphite et le diamant. En 1985, R.E.Smalley et al [Liu 1986] ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de fullerène C60 qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. L'histoire des nanotubes de carbone est réellement amorcée par la découverte du fullerène C60. En 1991, Iijima [Iijima 1991] met en évidence l'existence d'un nouvel état solide carboné en relation avec le fullerène, en observant des structures tubulaires par microscopie électronique dans des fibres de carbone qu'il nomme nanotubes de carbone, produits secondaires de la formation de fullerènes par la méthode à arc électrique. Iijima était la première personne à identifier les nanotubes de carbone comme une nouvelle forme allotropique du carbone. Deux ans plus tard, les équipes d'Iijima [Iijima 1993] et de Bethune [Bethune 1993] publient successivement la découverte de l'existence des nanotubes de carbone mono-parois SWCNTs. Depuis, un intense effort de recherche a été entreprise pour améliorer notre connaissance des NTCs.

Mais des travaux antérieurs ont déjà publié des structures de nanotubes de carbone sans pour autant pouvoir les définir [Editorial 2006]. D'ailleurs, en 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont publié dans un journal russe des images de nanotubes de carbone d'environ 50 nanomètres de diamètre [Radushkevich 1952].

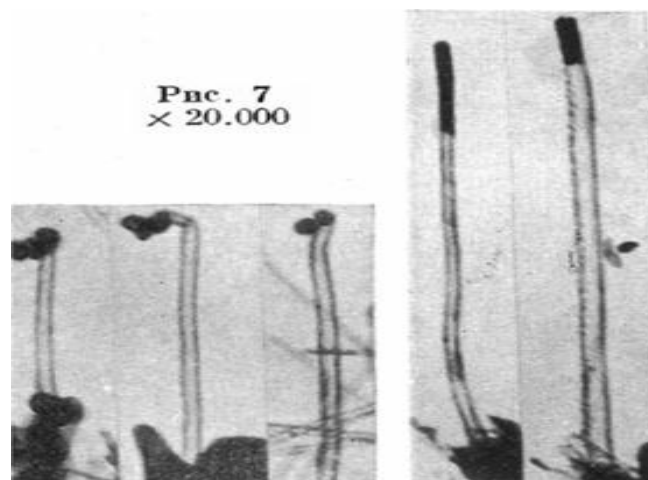


Figure (1.9) Images MET de nanotubes de carbone, publiées en 1952.

Plus tard, en 1958, Hillert et Lange ont noté la formation de filaments graphitiques ayant une texture concentrique déterminée par diffraction d'électrons [Hillert 1958]. En 1976, un article d'Oberlin et Endo montre des fibres de carbone creuses de taille nanométrique obtenues par CVD [Oberlin 1976]. Ils montrent aussi, par une image au microscope électronique à transmission (MET), un nanotube constitué d'un seul feuillet de graphène (figure I.9).

En outre, en 1979, John Abrahamson décrit les nanotubes de carbone comme des fibres de carbone produites sur une anode de carbone après formation d'un arc électrique [Abrahamson 1973].

En 1982, un groupe de scientifiques soviétiques [Nesterenko2007] publia des résultats de la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de carbone produites par dismutation thermo catalytique de monoxyde de carbone. En utilisant des images MET et aux rayons X, les auteurs suggèrent que leurs cristaux tubulaires multicouches de carbone ont été formés par enroulement de couches de graphène en cylindres.

#### 1.4.2 Structure géométrique

La structure de nanotubes de carbone a été explorée par MET technique en haute définition, ce qui donne une confirmation directe que les nanotubes sont cylindres provenant de la grille en nid d'abeille (feuille de graphène) [hamada1992]. on peut voir un nanotube comme un feuillet de graphène enroulés sur lui-même.

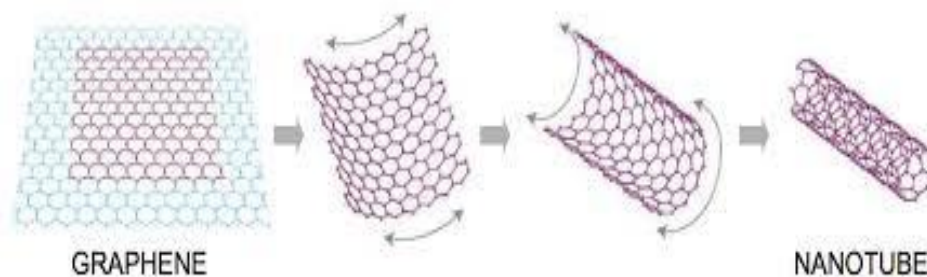


Figure (1.10) Enroulement d'une feuille de graphène pour obtenir un NTC..

### 1.4.3 Chiralité des nanotubes

Les trois paramètres définissent la structure atomique du corps cylindrique du nanotube : Le rayon ( $r$ ) du cylindre, sa longueur ( $l$ ) et l'angle de chiralité ( $\theta$ ). Qui détermine l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube.

Cet angle est ( $\theta$ ), par convention, le plus petit angle entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone-carbone ( $0-30^\circ$ ). De par ces considérations on distinguera trois genres de nanotubes se différenciant essentiellement par l'enroulement de la feuille de graphène.

Un nanotube se caractérise également par deux nombres entiers ( $n, m$ ) appelés indices de Hamada. Ces deux indices permettent de remonter au rayon ( $r$ ) du tube et à son angle de chiralité ( $\theta$ ).

Le vecteur chiral peut se décomposer sous la forme :

$$\vec{ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Avec :  $n$  et  $m$  : indice de Hamada.

$a_1$  et  $a_2$  : les vecteurs unitaires du réseau de bravais de la feuille de graphène.

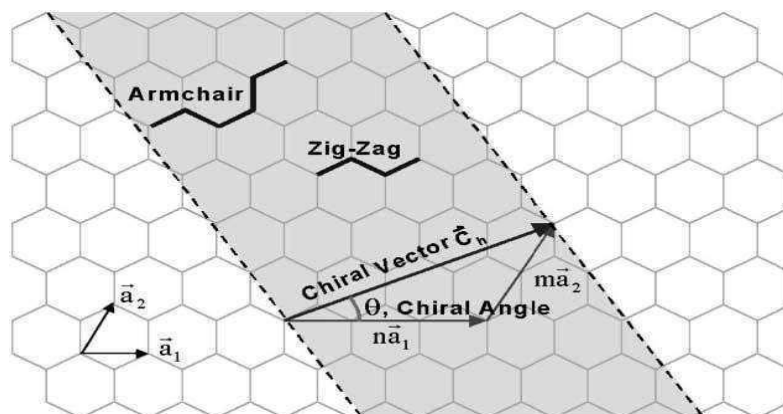


Figure (1.11) Hélicité des nanotubes.

L'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité ( $\theta$ ), fixe la structure du nanotube. Cet angle varie de  $0$  à  $30^\circ$  compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelées :

« Chaise », « zigzag » et « chiral ».

Les nanotubes sont dits :

**a)- Armchair ou chaise :** Lorsque l'axe du nanotube est perpendiculaire à une liaison C-C,  $\theta = 30^\circ$  et indicé (n, n).

**b)- Zigzag :** Lorsque l'axe du nanotube est parallèle à une liaison C-C,  $\theta = 0^\circ$  et indicé (n, 0) présentant comme dans le cas des armchair une symétrie miroir normale à l'axe du tube.

**c)- Chiraux :** Lorsque  $\theta$  diffère de  $0^\circ$  ou  $30^\circ$  et indicé (n, m) avec  $n \neq m$ .

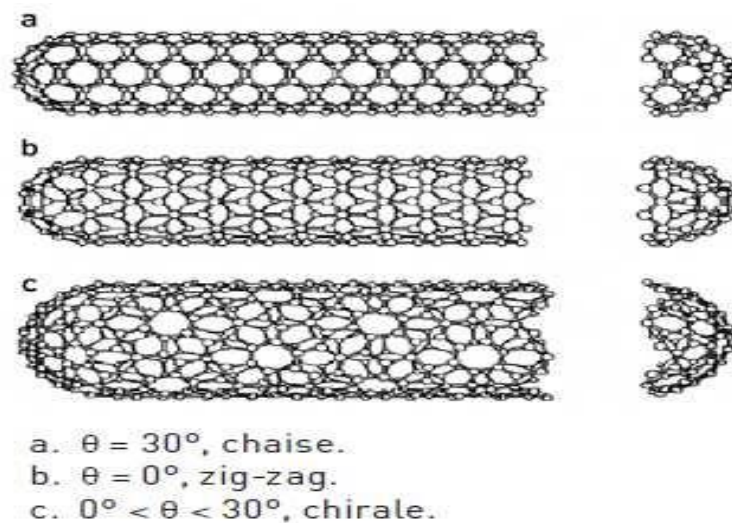


Figure (1.12) Les différents types d'enroulement de nanotubes de carbone.

### 1.5 Les types des nanotubes de carbone

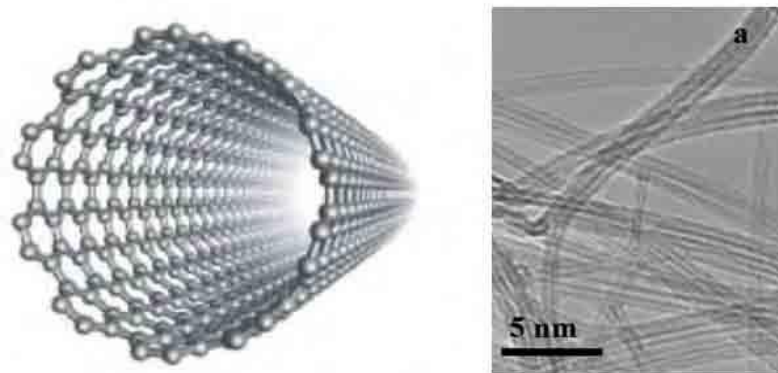
Il existe deux types de nanotubes de carbone :

- les nanotubes de carbone monofeuillets, (single-walled carbon nanotubes, SWNT ou SWCNT) ;
- les nanotubes de carbone multifeuillets, (multi-walled carbon nanotubes, MWNT ou MWCNT).

On parle aussi de nanotubes de carbones double-feuillets (double-walled carbon nanotubes, DWNT ou DWCNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

### 1.5.1 Les nanotubes de carbone mono-parois (monocouche)

Les SWNT sont structurellement les nanotubes de carbone les plus simple puisqu'ils ne possèdent qu'un plan de graphène enroulé sur lui-même former un cylindre unique. Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi-fullerènes bien que la question de la terminaison des SWNT reste ouverte. Le diamètre d'un nanotube mono-paroi peut varier mais est en général compris entre 1 et 2 nm, la longueur est encore plus variable (100nm – quelque millimètres) et toujours bien supérieure au diamètre ce qui fait des nanotubes de carbone des objets quasi unidimensionnel. Les nanotubes mono-parois se différencient par ce qu'on appelle la chiralité, qui est la façon dont le feuillet de graphène est enroulée autour de son axe .la chiralité est très importante, en particulier pour les électroniciens, car elle définit les propriétés physico-chimique du nanotube et tout particulièrement les propriétés électriques. C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autre semi-conducteurs.



**Figure (1.13)** représentation graphique d'un SWNT (à gauche) et image microscopique électronique transmission de plusieurs SWNT (à droite).

Cette définition de nanotube mono-parois s'applique évidemment à un nanotube isolé or les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir des nanotubes isolés ils se présentent plutôt sous la forme de faisceaux (ou fagot) de nanotubes mono-parois (Figure I-14).



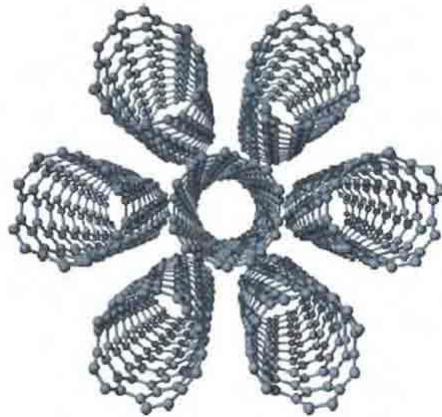
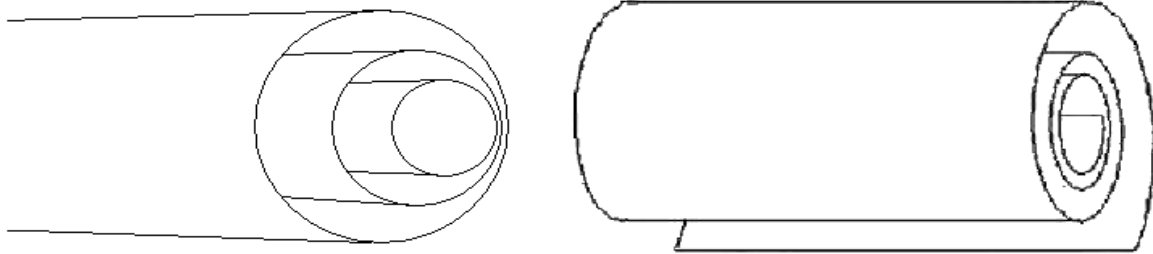


Figure (1.14) Schéma d'un cristal de 7 nanotubes.

### 1.5.2 Les nanotubes de carbone multi-parois (multicouches)

Les nanotubes de carbone multi-parois sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres. Cette structure est communément appelée *poupée russe*, par analogie au jeu de poupée qui s'emboîtent les uns dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multi-paroi est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe peut atteindre une centaine de nanomètres mais est le plus souvent de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multi-parois s'empilent est a priori aléatoire ce qui ne permet pas de les classer comme les nanotubes mono-parois. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle de graphite. La structure des nanotubes multi-parois concentriques décrite précédemment est la plus communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [Zhou 1994] laissent envisager que les nanotubes multi-parois pourraient être constitués d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même à la façon d'un rouleau de parchemin. D'autres études [Bernaerts 1995] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein du tube multi-paroi, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type *poupée russe*, tandis que les types extérieurs possèdent une structure de type rouleau de parchemin (figure 1.15) [Marcoux 2002].

Enfin, une étude postérieure [Ruland 2003] montre que la structure e type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières. [Bouchou 2011]



**Figure (1.15)** Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin [Izard 2004].

### 1.6 Synthèse de nanotubes :

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Les premiers nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement contenant un gaz inerte.

Les nanotubes de carbone peuvent également être synthétisés par une technique d'ablation laser produisant des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement moins important. Une méthode simple de synthèse des nanotubes de carbone est réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition) à une forte température.

La différence majeure entre la production de nanotube multiparois et de nanotubes monoparois est la nécessité d'utiliser un catalyseur, allié à un gaz carboné, le tout à une température adaptée afin d'obtenir la forme monoparois des nanotubes de carbone.

Nous présenterons ici les procédés de synthèse les plus répandus en exposant les avantages et les inconvénients de chacun d'eux.

#### 1.6.1 Méthode de l'arc électrique

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité, et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima [Iijima 1993 (2)]. Cette méthode crée des

nanotubes par vaporisation électrique de deux tiges de carbone, la cathode et l'anode. Ces tiges sont séparées approximativement de 1mm et enfermées dans un gaz inerte (hélium, argon) à basse pression entre (50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer des nanotubes avec cette méthode dans un liquide (N<sub>2</sub>) [Jung 2003]. Un courant continu de (50 à 100A) avec une tension de (20V) créent une décharge à haute température entre les deux électrodes. [Marcoux 2002] La décharge vaporise l'anode et forme un petit dépôt sur la cathode. La production de nanotube de carbone à haut rendement dépend de l'uniformité de l'arc du plasma et de la température de dépôt formé sur l'électrode de carbone [Ebbesen 1992]. Des mesures montrent que la variation du diamètre dépend du mélange d'hélium et d'argon. Ces mélanges ont différents coefficients de diffusions et de conductivités thermiques. Ces propriétés affectent la vitesse avec laquelle les molécules de carbone et de catalyseur se répandent et se refroidissent. La température, la densité de carbone et du catalyseur agissent également sur la variation du diamètre des nanotubes. [Sébastien 2008]

La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillet nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître. Les catalyseurs les plus employés sont (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu...) À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillet se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. [Izard 2004]

En 1997, C. Journet et al [Journet 1997] ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes monofeuillets. [Izard 2004]

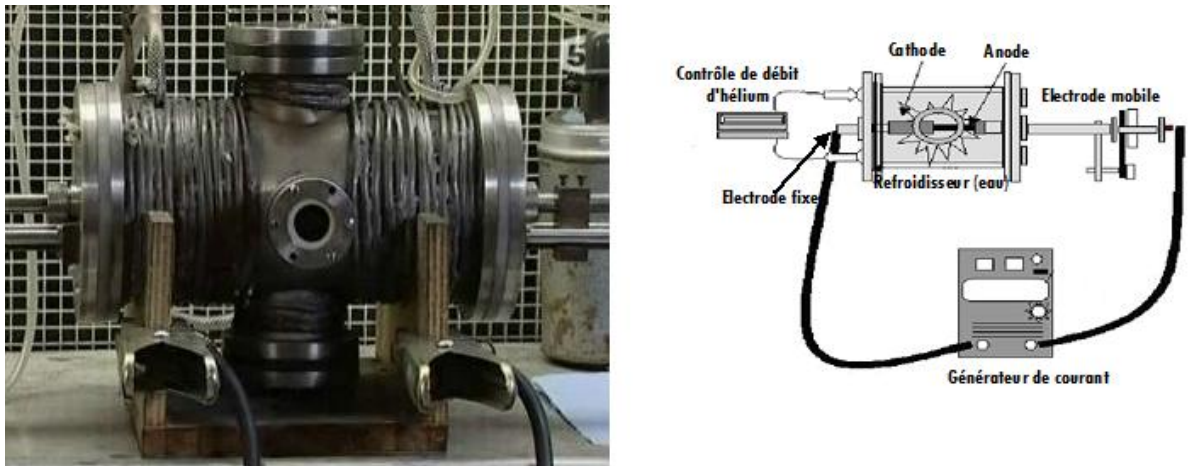


Figure (1.16) Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique [Marcoux 2002].

L'un des inconvénients de cette méthode est le produit brut qui contient du carbone amorphe, des fullerènes (en faible quantité), et des restes de catalyseur. Il est donc nécessaire, de purifier le produit brut avant de pouvoir disposer d'un échantillon ne contenant que des nanotubes, avec les conséquences néfastes que cela entraîne sur la qualité des nanotubes.

### 1.6.2 Méthode d'ablation laser

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985 [Kroto 1985]. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à (1200 °C) [Thess 1996]. Le laser employé est un laser Nd-YAG impulsionnel nanoseconde. Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement (4000 K). Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique du Nd-YAG (532 nm), tandis que la seconde utilise le fondamental (1064 nm). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (Ar) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets. [Izard 2004]



Figure (1.17) Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

Cette technique est complexe dans sa mise en œuvre, car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une autre méthode plus simple de synthèse par ablation laser utilise un faisceau laser qui est focalisé sur une cible obtenue en compactant de la poudre de graphite. Cette technique peut être couplée à des mesures in situ permettant ainsi l'étude et la modélisation des conditions de synthèse. ONERA (Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon) dispose de ce type de montage (figure 1.17) où la forte puissance du laser continu ( $\text{CO}_2$ ) permet de fournir une énergie de (1500 W) suffisante pour vaporiser une quantité importante de matière par unité de temps. [Castignolles 2004]

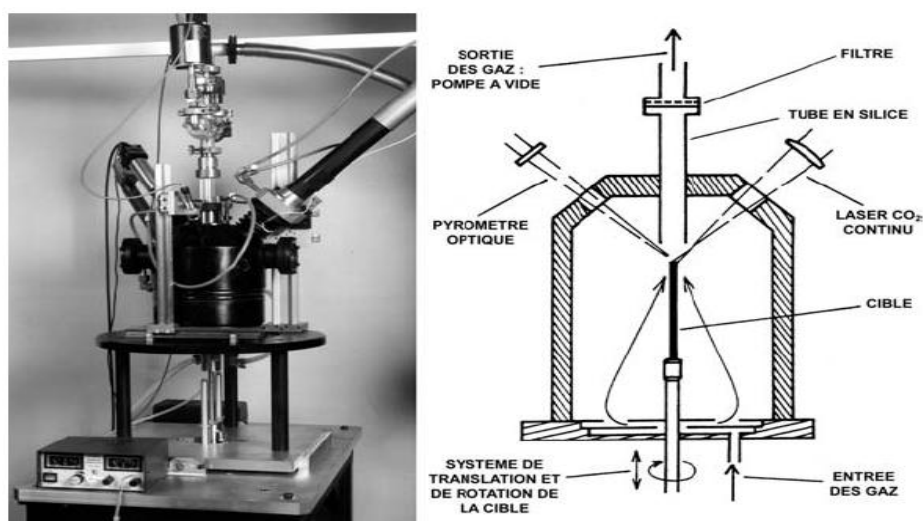


Figure (1.18) Réacteur de synthèse laser continu ( $\text{CO}_2$ ) de l'ONERA [Castignolles 2004].

Les nanotubes commerciaux (Tubes@Rice) sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser deux faisceaux lasers [Rinzler 1998], [Smalley 1997]. Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4" de diamètre interne est placé au centre d'un four à (1100°C). Il contient une cible cylindrique de graphite de 2" de longueur et 1" de diamètre, avec catalyseurs (Ni/Co) (composition molaire : (1 % Co / 1 % Ni / 98 % C). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène. Deux lasers pulsés (30 Hz, 1064 nm) fournissent des impulsions de (930 mJ), séparées l'une de l'autre de 40 ns. Avec en outre un débit d'argon de (750 sccm) (sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures (20 g) de matériau brut, contenant (40 à 50 %) en volume de nanotubes monocouches. Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de (1,2 nm), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre (0,2 et 2 µm). [Marcoux 2002]

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi. Les rendements sont très élevés, (70% à 90%) de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de (5%) [Jost 1999]. L'un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse ne contient pas seulement de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

### 1.6.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

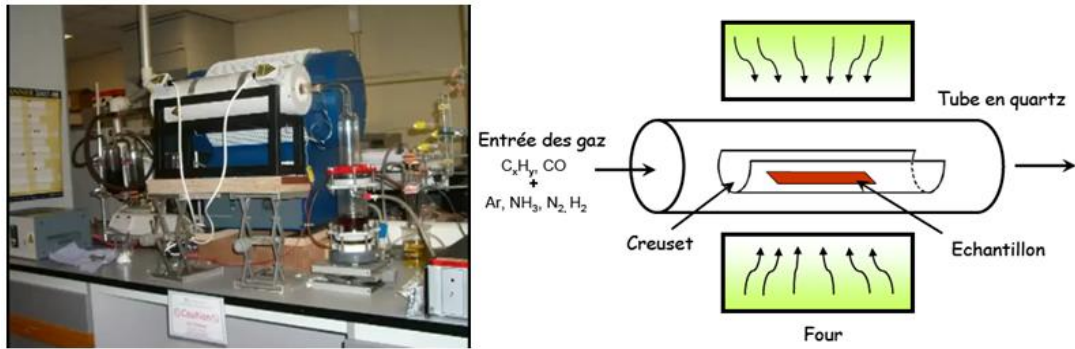
La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) a été effectuée pour la première fois par Endo et al

[Endo 1995]. Comme l'arc électrique ou l'ablation laser, la CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, typiquement (Ni, Fe, Co...), pour la croissance de (NTC). Le principe de la synthèse repose, en effet, sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique de taille nanométrique. La croissance du nanotube ayant lieu au niveau de la particule catalytique, il est par conséquent possible, en contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. Ces nanotubes peuvent donc être utilisés sans passer par des phases de purification. Cela constitue un avantage majeur vis-à-vis des méthodes « haute température » présentées précédemment.

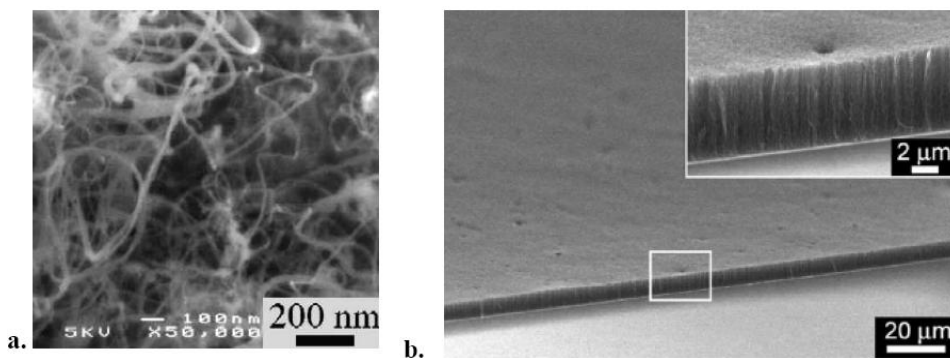
(fig 1.19) présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placé dans un four alimenté par un flux de gaz carboné ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ). Le catalyseur peut être supporté par un substrat où peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre ( $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ ) (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé à 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ( $T < 1200^\circ\text{C}$ ). [Gohier 2007]

L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés en utilisant des catalyseurs calibrés [Dai 1996]. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nanoélectronique. Par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone. [zhou 1994]

Il existe également une technique de synthèse de forêts de (SWNT) par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée. Les (SWNT) ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de (2cm). De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface (fig 1.20b). Nous obtenons alors des (pelouses) de nanotubes [Thess 1996]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes monoparois. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer). [Bernard 2007]



**Figure (1.19)** Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007].



**Figure (1.20)** Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005].

Une autre technique de synthèse CVD assisté par filament chaud (HFCVD: Hot Filament Chemical Vapor Deposition) [Marty 2006], mise au point par l'équipe d'Anne-Marie Bonnot à l'Institut Néel (Grenoble). Le groupe a mis à profit son procédé de synthèse de diamant en modifiant les paramètres de pression et de température ainsi qu'en ajoutant un catalyseur pour favoriser la croissance des nanotubes.

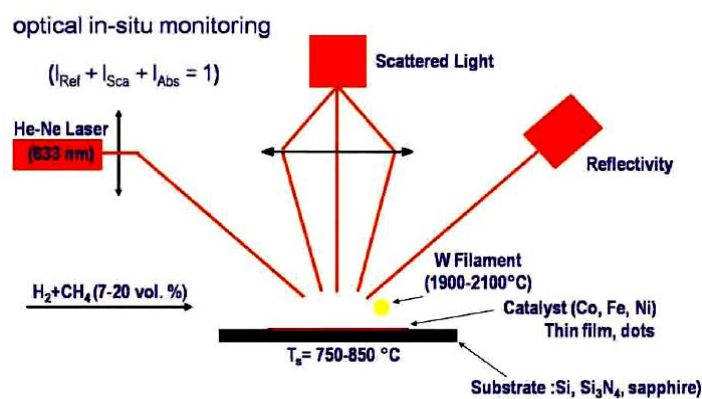
La méthode de synthèse CVD par un filament chaud conduit également à la croissance de (SWNT), et permet de localiser et d'auto-assembler des (SWNT) isolés et suspendus [Marty 2003]. L'appareil qui permet de faire la (HFCVD) a d'abord été construit pour la croissance de minces films de diamant [Bonnot 1993]. Pour la synthèse des (SWNT), les substrats sont recouverts d'une couche de catalyseur de (0.5 à 8 nm) d'épaisseur déposée par des techniques standard d'évaporation. Les paramètres de synthèse sont alors ajustés par rapport à ceux utilisés dans le cas des films de diamant. La vapeur est composée d'environ (10%) de méthane et (90%) d'hydrogène. Les paramètres typiques de déposition sont une



température de substrat allant de (750 à 850°C) et une pression totale à l'intérieur de la chambre de (30 à 100 mbar).

Le filament de tungstène, placé (1 cm) au-dessus du substrat, voit sa température monter entre (1900 et 2100°C). La particularité de cette technique de (HFCVD) est de tirer profit de ce filament chaud de tungstène pour décomposer la vapeur en espèces actives. Ce filament permet également de contrôler la formation des particules de catalyseur pendant la montée en température.

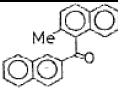
Le carbone commence à réagir avec le catalyseur lorsque le substrat atteint une température de (450 à 500°C). Les nanotubes créés à cette température présentent de nombreux défauts, mais ces derniers disparaissent progressivement en augmentant la température du substrat, et permettent ainsi d'obtenir des tubes sans défaut. L'épaisseur de la couche de catalyseur est un paramètre essentiel. Une couche de catalyseur d'épaisseur supérieure à (9 nm) conduit à une croissance de tubes trop nombreux, alors que pour une épaisseur trop faible (<0.5nm), le rendement de croissance des (SWNT) devient négligeable [Marty 2006]. Avec une épaisseur optimale de catalyseur de l'ordre de (0.5 à 4 nm), le rendement de production d'un nanotube unique est d'environ (46%). La longueur des nanotubes est également liée à la quantité de catalyseur, pour une couche de catalyseur de 1nm d'épaisseur les nanotubes obtenus font en moyenne (300nm) de long. [Buchoux 2011]



**Figure (1.21)** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011].

Les résultats les plus marquants dans la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD sont résumés dans le tableau suivant:

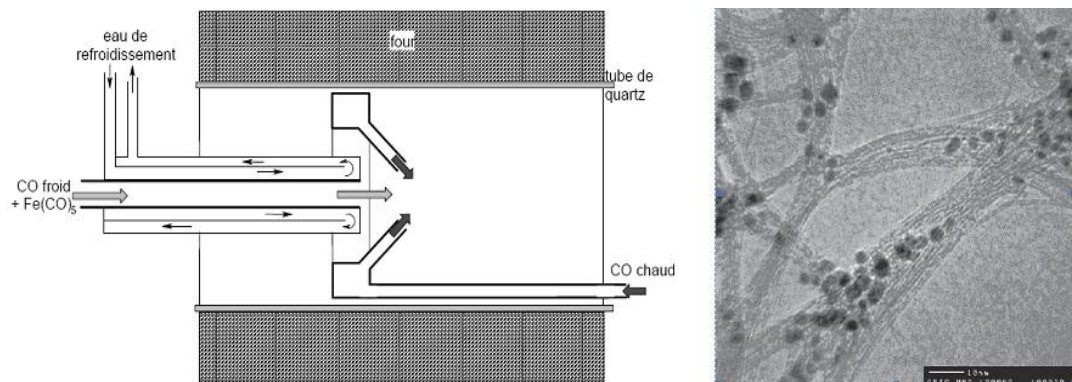
Tableau (1.1) Les résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD [Gohier 2007].

<i>Référence</i>	<i>Catalyseur/Support</i>	<i>Température</i>	<i>Gaz</i>	<i>Produit</i>
[Yudasaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT
[Dai 1996 (1)]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MWNT
[Cassell 1999]	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	900°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Nikolaev 1999]	Fe(CO) <sub>5</sub>	800-1200°C	CO	SWNT
[Jung 2001]	Ni (2-7 nm)	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	Nano-fibres « bamboo »
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Flahaut 2003]	Mg <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mo <sub>z</sub> O	1000°C	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	DWNT
[Hu 2004]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar/H <sub>2</sub>	SWNT
[Hata 2004]	Fe (1 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + ~100ppm (H <sub>2</sub> O)	SWNT
[Zhang 2004]	Co-Mo	750°C	CO	SWNT
[Maruyama 2005]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SWNT
[Kim 2006]	MgO:Fe:Mo	850°C	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> /Ar	DWNT
[Cantoro 2006]	Al/Fe (0,3 nm)/Al (0,2 nm)	350°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SWNT

#### 1.6.4 Décomposition catalytique (HiPCO)

Le procédé (HiPCO) (High Pressure dismutation of CO) a été développé par le groupe de R. Smalley. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Un flux continu de pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de (10 atm) dans une enceinte chauffée à ( $1200^\circ\text{C}$ ). L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à ( $1200^\circ\text{C}$ ), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillet. [Izard 2004]

L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (fig I.17). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [Nikolaev 1999]... De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit de l'ordre de (0,7 nm). D'ailleurs, une société commerciale (Carbon Nanotech Inc [web 1]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique. [Izard 2004]



**Figure (1.22)** à gauche : Schéma de la Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999].

### 1.6.5 Flamme Synthèse

Cette méthode est basée sur la synthèse de SWNT dans un environnement contrôlé de la flamme, qui produit la température, forme les atomes de carbone des combustibles hydrocarbonés peu coûteux et forme de petits îlots de catalyseur métallique aérosol [wal 2002]. SWNT sont cultivés sur ces îlots métalliques de la même manière que dans l'ablation par laser et une décharge d'arc. Ces îles de catalyseur métallique peuvent être faites de trois façons.

Le catalyseur métallique (de cobalt) peut être soit déposée sur une grille [wal 2001] sur lequel îlots métalliques ressemblant à des gouttelettes sont formées par dépôt physique en phase vapeur. Ces petites îles deviennent aérosol après l'exposition à une flamme. La deuxième façon est de créer des particules aérosol petits métalliques en brûlant un papier filtre qui est rincé avec un métal-ion (par exemple le nitrate de fer) solution. La troisième méthode est la technique d'évaporation thermique, dans lequel la poudre de métal (par exemple Fe ou Ni) est inséré dans une cuvette et on le chauffe.

D'une manière contrôlée un gaz combustible est partiellement brûlé pour obtenir la bonne température de 800 ° C et les atomes de carbone pour la production de SWNT. Sur les petites particules métalliques de la SWNT sont formées. Comme optimisation des paramètres de la composition de gaz combustible, le catalyseur, la surface de support de catalyseur et la température peut être contrôlée [wal 2001]. En La littérature trouvée, le rendement, la durée typique et diamètres ne sont pas indiquées.

Nous présentons un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des trois principales méthodes de synthèse de NTC :

Tableau (1.2) Avantages et inconvénients des trois principales méthodes de synthèse de NTC.

<i>Technique</i>	<i>Arc électrique</i>	<i>Ablation laser</i>	<i>CVD</i>
Par qui et quand	-Ijima, 1991 - EbbeandAjayan, 1992	-Smalley et al. 1996	Liu et al. 1997
Principe	-Création d'un arc électrique entre deux électrodes en graphite. Les MWCNT peuvent être produits sans catalyseur alors que pour les SWCNT un catalyseur introduit à l'anode est nécessaire.	-ablation d'une source de carbone par un laser sous atmosphère inerte.	-Décomposition catalytique de sources de carbone sur des particules métalliques (nanométriques) dans Une gamme de température entre 300 et 1200 °C.
Avantages	-Permettent de produire des NTC (MWCNT et SWCNT) avec quelques défauts -Peu couteuse	-Production NTC avec très peu de défauts	-Capacité de faire croître des NTC longs bien séparés, alignés et avec moins de défauts -Contrôle de la longueur des NTC
Inconvénients	-Aucun contrôle sur la longueur des NTC -Formation de véritables amas qu'il faut dissocier pour pouvoir utiliser les NTC	-Méthode assez couteuse -Nécessité de purification (NTC, catalyseurs...)	-Les NTC contiennent des Impuretés (catalyseurs résiduels) qu'il faut éliminer

## 1.7 Purification des nanotubes

Dans la plupart des cas, un mélange de nanotubes, de carbone amorphe et de résidus catalytiques est récupéré à l'issue de la synthèse. L'utilisation des nanotubes implique, quel que soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés. On peut distinguer:

- Les impuretés solubles : des fullerènes (C60, C70), des hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- Les impuretés insolubles : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques).

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au (CS<sub>2</sub>) [Bandow 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit.

### 1.7.1 Les méthodes chimiques

Elles reposent sur la différence de réactivité entre les nanotubes et les impuretés, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. Les réactions mises en jeu sont des réactions d'oxydation, avec un oxydant liquide [Vacarini 1999] (la plupart du temps) ou gazeux. [Zimmerman 2000], [Mizoguti 2000] Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux. Elles permettent de se séparer du carbone amorphe et des particules métalliques, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.

### 1.7.2 Les méthodes physiques

Elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la microfiltration, tangentielle [Rinzler 1998] ou directe, [Shelimov 1998] ou la chromatographie, d'exclusion stérique [Duesberg 1999], [Duesberg 1998]. Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation. [Bonard 1997] Ces méthodes

physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes. [Marcoux 2002]

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes@Rice [Rinzler 1998] consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des (SWNTs) (méthode physique). Un autre exemple de purification de (SWNTs) [Shi 1999] décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de (HCl) concentrée. Deux microfiltrations directes (une à 1 µm, l'autre à 0,2 µm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules. [Marcoux 2002]

Aucune de ces méthodes n'est sélective à (100%) et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendus difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches. [Marcoux 2002]

La littérature permet de classer les méthodes de purification en deux grandes catégories: filtration et traitements acides. Ces méthodes peuvent être associées entre elles. D'un point de vue pratique, les (MWNT) produits catalytiques sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impureté que le catalyseur et son support, alors que les (SWNT) produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbones amorphes de petites tailles. Les (SWNT) sont souvent purifiés à l'aide de techniques de filtration car la technique d'attaque acide peut entraîner leur destruction [Dujardin 1998]. On distingue deux types de filtration.

- Filtration directe : Le flux de liquide à filtrer est perpendiculaire à la membrane, dans la même direction que le filtrat. C'est la méthode classique de filtration.

- Filtration tangentielle : Le flux de liquide à filtrer est tangentiel à la membrane. C'est le cas lorsque la solution filtrée est remise en circulation. [Marcoux 2002]

Li et al. [Li 2000] ont mis au point une procédure de purification des (SWNT) associant une ultrasonification et une filtration, avec un rendement de (40%) et une pureté de (95%). Toujours en associant ultrasons et filtration, Bonard et al. [Bonard 1997] ont employé un surfactant pour agréger les particules et obtenu un rendement de purification de (90%). Bandow et al. [Bandow 1997] ont utilisé plusieurs filtrations avec des solvants différents, permettant d'éliminer successivement les carbones de type fullerènes et les nanoparticules catalytiques. Shelimov et al. [Shelimov 1998], avec une méthode assez proche (la filtration a lieu dans ce cas en présence d'ultrasons) ont obtenu le même rendement de (90%) mais cette variante permet de purifier une plus grande quantité de nanotubes en une seule fois. L'équipe de Bernier [Vaccharini 1999] purifie des (SWNT) produits par arc électrique par reflux dans ( $\text{HNO}_3$ ), le résidu étant ensuite dispersé dans une solution contenant un surfactant puis filtré à partir d'un système de filtration tangentielle. Après lavage, les (SWNT) sont recuits à ( $1600^\circ\text{C}$ ) pour éliminer les traces de surfactant et de catalyseurs résiduels. Plus récemment, Zhou et al [Zhou 2000] ont purifié des (SWNT) par une méthode en deux étapes, comprenant un reflux dans une solution ( $\text{H}_2\text{O}_2$  20%) suivie de plusieurs filtrations avec des solvants différents.

La purification des (MWNT) produits par voie catalytique est souvent effectuée à partir d'un traitement à l'acide fluorhydrique [Leroux 1999], destiné à éliminer le support, suivi d'un traitement à reflux avec ( $\text{HNO}_3$ ) [Rinzler 1998] afin d'éliminer le catalyseur. Une étape supplémentaire de retraitement thermique à haute température ( $> 2000^\circ\text{C}$ ) peut être ajoutée afin d'évaporer les particules résiduelles de catalyseur et d'éliminer les éventuels défauts [Hamwi 1997]. Dillon et al. [Dillon 1997] ont décrit un processus conduisant à (98%) de (MWNT) purs. Ce dernier combine un reflux avec ( $\text{HNO}_3$ ) à un traitement sous air à ( $550^\circ\text{C}$ ). Chiang [Chiang 2001] utilise un processus proche de celui de Dillon, les nanotubes étant traités avec ( $\text{HCl}$ ) après oxydation sous air.

### 1.7.3 Ouverture des nanotubes

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des demi-sphères de type ( $\text{C}_{60}$ ) ou, dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur. On



distingue deux méthodes principales d'ouverture: Oxydation chimique et thermique.

Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes. Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à (140°C). Environ (90%) des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycles à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube.

L'utilisation de (HCl) permet également d'ouvrir les (MWNT) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) et (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour (KMnO<sub>4</sub>) en présence de (MnO<sub>2</sub>) (85% d'ouverture), (OsCl<sub>3</sub>) en présence de (NaIO<sub>4</sub>) (81 %) et (RuCl<sub>3</sub>) en présence de (NaIO<sub>4</sub>) (91%). L'oxydation s'effectue à (100°C), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes). Dans le cas de (RuCl<sub>3</sub> (NaIO<sub>4</sub>)), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants présentent l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des atomes de carbone en bout de tube (formation de liaison (C=O) et rupture de liaison (C-C) ainsi qu'à celle des parois du tube. [Ago 1999].

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [Ajayan 1993 (2)], les conditions optimales impliquent un chauffage à (700°C) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué. [Ugarte 1998]

### 1.8 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles.

- Très faible déformation sous charge : module d'Young axial (270-950 GPa) pour (MWNT) et (550-1060 GPa) pour (SWNT) contre 210 pour l'acier au carbone,

- Très forte résistance à la traction : (150 GPa), plus de 100 fois supérieure à l'acier ultra-résistant.
- Très forte conductivité thermique : (3000-6000 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) contre 400 pour le cuivre,
- Conductivité électrique : même niveau que le cuivre.

Evident, la meilleure dispersion des nanotubes dans les matériaux composite permet d'atteindre les mêmes performances.

### 1.8.1 Propriétés mécaniques

La force de la liaison C-C et la structure particulière des NTC font de ceux-ci un des matériaux connus les plus rigides. Des calculs théoriques prédisent que le module d'Young de NTC mono paroi peut dépasser 1TPa[Coleman 2006]. Les valeurs expérimentales, évaluées sur des NTC isolés par mesure de l'amplitude de leurs vibrations thermiques intrinsèques par microscopie électronique en transmission, ont conduit à une valeur moyenne de 1, 8 TPa[Treacy 1996]. Cette valeur est deux fois plus élevée que celle du module d'Young des fibres de carbone (de l'ordre de 0,8TPa). C'est leur structure tubulaire qui leur confère des avantages, si on les compare aux feuillets de graphène, qui ont également un module d'Young élevé (1GPa), mais qui se déchirent facilement. Leur rigidité exceptionnelle en fait des matériaux remarquables, à la fois légers et résistants.

**Tableau (1.3)** Quelques propriétés mécaniques des nanotubes de carbone.

Nanotube de carbone(Propriétés)	Mono-paroi	Multi-paroi
Limite d'élasticité	45 GPa	150 GPa
Module d'Young	1 à 1,4 TPa	1,4 à 1,6 TPa
Module de cisaillement	0,27 TPa	0,44 à 0,47 TPa
Module de flexion	0,2 à 1,2TPa	3 à 30 GPa

**NB :** Pour comparaison, l'acier a une limite d'élasticité de 0,4 GPa et un module d'Young de 0,21 TPa.

### 1.8.2 Propriétés thermiques

De même que pour les propriétés électroniques, l'unidimensionnalité des nanotubes laisse espérer des propriétés thermiques originales. Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour environ (103 à 300  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Le plan de graphène possède une conductivité comparable, mais le graphite présente des propriétés moindres dues à l'anisotropie. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être grande le long de l'axe du nanotube. [Lassagne 2006]

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme les nanotubes est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande, mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite. [Izard 2004]

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes. [Izard 2004]

Les matériaux carbonés sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire [Ruoff 1995] pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de (1800 à 6000  $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) pour un fagot isolé et à température ambiante. [Hone 1999] Des valeurs aussi élevées sont imputées à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de (6600  $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, [Berber 2000] ce qui est comparable à la

conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé. [Marcoux 2002]. Ainsi les nanotubes de carbone sont cinq fois plus conducteurs que le cuivre et trente fois plus que le fer (Tableau 4), ce qui en fait de bons candidats pour la dissipation de chaleur dans les circuits électroniques.[Marzouk 2013]

**Tableau (1.4)** Comparaison de la conductivité thermique des NTC avec celle de d'autres matériaux.

	Conductivité thermique (W/m.K)	Echelle
MWCNT	1800-3000	Nanométrique
SWCNT	2500-6600	Nanométrique
Fer	80	Massif
Or	317	Massif
Cuivre	485	Massif
Diamant	1000	Massif

### 1.8.3 Propriétés optiques

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches. [Vivien 1999] Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bons limiteurs optiques, comme le (C60) ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge.

Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large. D'autres solvants ont été essayés, comme l'éthylène glycol [Mishra 2000] ou le chloroforme. [Vivien 1999] Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion.

L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence. [Vivien 2000] Il est noté que

des (MWNTs) dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du (PMMA), ont montré également des propriétés de limitation optique large bande. [Sun 1998]

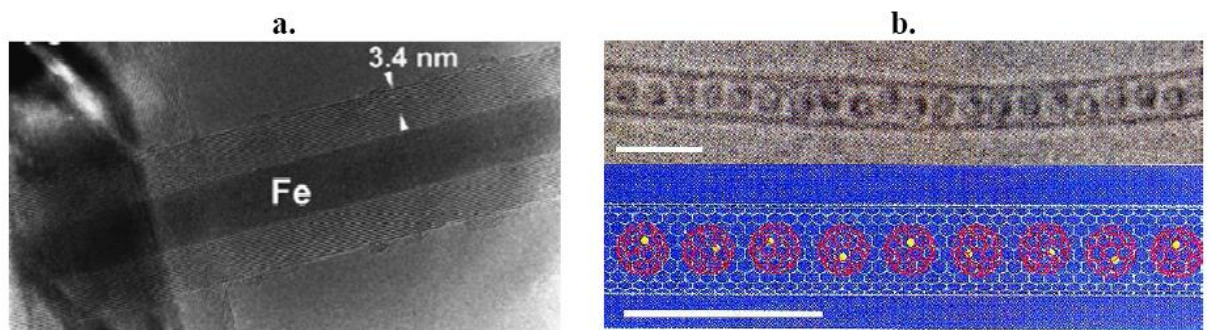
Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur. [Marcoux 2002]

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge. [Xu 2001]

#### 1.8.4 Propriétés de capillarité

Le nanotube peut être considéré comme un « nanofil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [Ajayan 1993 (1)], [Grobert 1999] (fig 1.23a) ou bien des macromolécules comme des fullerènes [Suenaga1 2000] (fig 1.23b). Ces structures à base de fullerène appelées « peapods » ont été observées la première fois par Smith et al. [Smith 1998]

Des métallofullerènes (un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonnée) peuvent être aussi encapsulés dans les (SWNT) (fig 1.23b). De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga1 2001]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée. [Gohier 2007]



**Figure (1.23)** a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] b. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga1 2000]

### 1.8.5 Propriétés électroniques

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes monofeuillets présente plusieurs particularités. La structure de bandes d'un tube monofeuillet, dans le modèle des liaisons fortes de la structure de bandes du graphène [Saito 1998], [Ducastelle 2003], [Charlier 2003]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon leur vecteur de chiralité. [Izard 2004]

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers  $n$  et  $m$  qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (fig 1.24). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants: [Mintmire 1993]

- Les nanotubes de configuration armchair ( $n, n$ ) sont métalliques.
- Les tubes ( $n, m$ ) avec  $(n-m)$  multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap.
- Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants.

Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration ( $n, m$ ) sont métalliques si  $n-m$  est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La (fig 1.24) résume ces résultats.

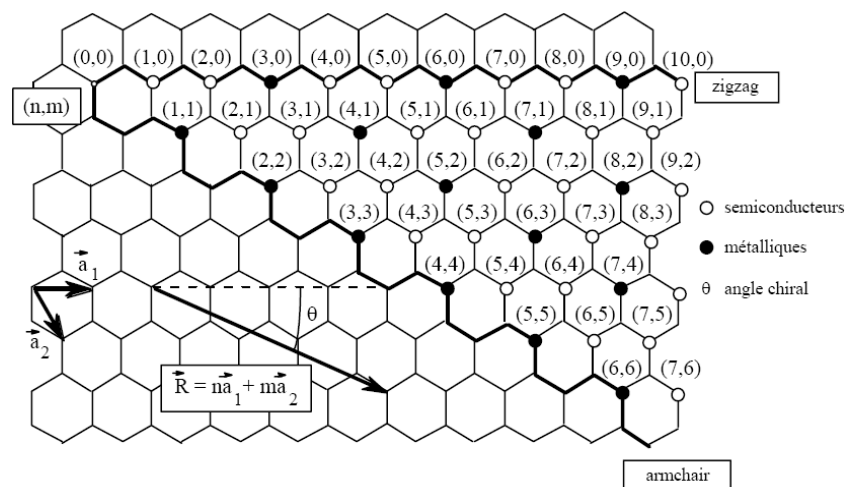


Figure (1.24) Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs indices de chiralité ( $n, m$ ).

Des mesures expérimentales récentes [Tans 1997] concernant des tubes monofeuillets. Elles montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [Wildöer 1998]. En ce qui concerne les (MWNT), Charlier et Michenaud [Charlier 1993] ont démontré qu'un nanotube placé à l'intérieur d'un autre effectue une rotation sur lui-même afin de trouver l'interaction inter-couche la plus énergétiquement favorable. Ils ont également prouvé que des tubes métalliques coaxiaux pouvaient devenir semi-conducteurs en raison des interactions inter-couches [Lambin 1994]. Démontrant ainsi que dans un nanotube multifeuillet, les propriétés électroniques de chaque nanotube interne varient en fonction de leurs positions relatives.

Les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant de ( $100 \text{ MA.cm}^{-2}$ ) [Wei 2001] et ont une résistivité de l'ordre de ( $10^{-4} \Omega.\text{cm}$ ) dans le cas des (MWNTs), en comparaison celle du cuivre est de ( $10^{-6} \Omega.\text{cm}$ ). Ainsi, une des applications les plus prometteuses pour les nanotubes de carbone est l'apport de la conduction électrique dans les polymères en utilisant une très faible quantité de nanotubes tout en conservant les propriétés de la matrice polymère. [Saint-aubin 2010]

### 1.8.6 Propriétés chimiques et physico-chimiques

Les NTC sont hydrophobes, ils ne se dispersent pas spontanément dans l'eau. On peut, cependant, les disperser à l'aide des molécules tensioactives. La partie hydrophobe de ces dernières est adsorbée sur le nanotube. Les têtes hydrophiles isolant les NTC du solvant permettent leur dispersion. Si le solvant est autre que l'eau, le tensioactif utilisé doit être compatible avec la nature du solvant organique.

D'autre part, de nombreux travaux se sont orientés vers la fonctionnalisation, covalente ou non, des nanotubes. Rakov [Rakov 2001] présente une revue détaillée des principales propriétés chimiques et physico-chimiques des NTC et de différentes méthodes de fonctionnalisation des nanotubes.

## 1.9 Défauts des nanotubes de carbone

Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes

appelés fagots. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un (MWNT) ou d'un (SWNT). Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative (fig 1.25): [Marcoux 2002]

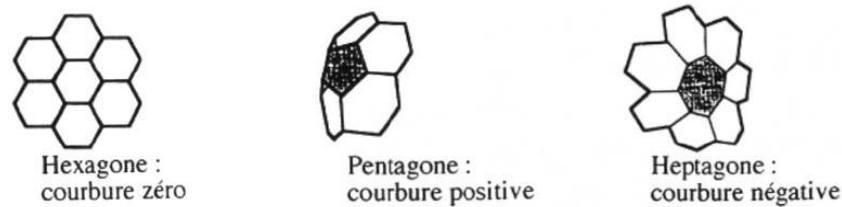


Figure (1.25) Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la (fig 1.26) on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches:

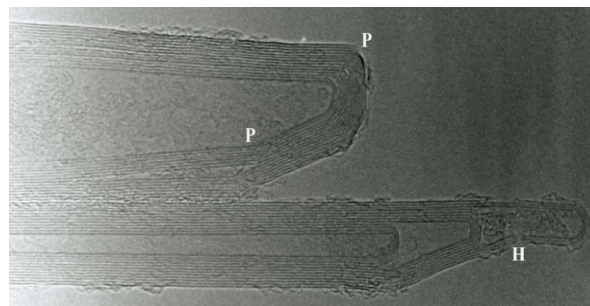
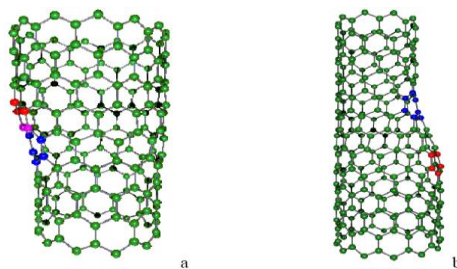


Figure (1.26) Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoît).

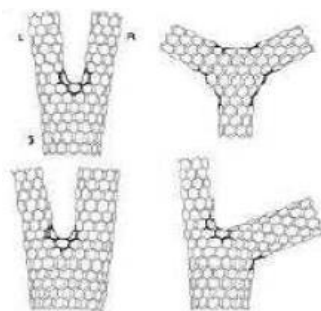
La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986]) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (fig 1.27).





**Figure (1.27)** Une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (fig 1.28).

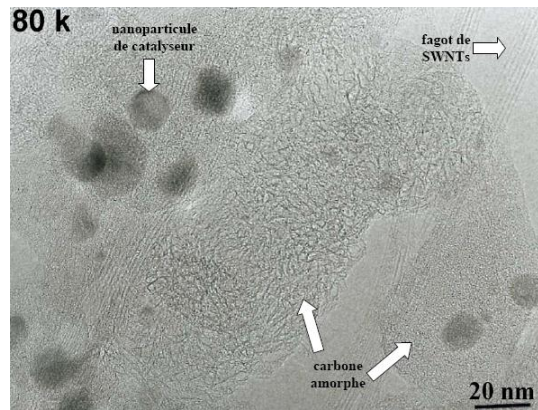


**Figure (1.28)** Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.

En plus de ces défauts qu'on pourrait qualifier d'intrinsèques, il faut tenir compte d'impuretés, carbonées ou non, s'ajoutant aux nanotubes. La nature de ces impuretés dépend naturellement du mode de synthèse des nanotubes: [Marcoux 2002]

1. Lorsqu'un catalyseur métallique est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et recouvert de plusieurs feuillets graphitiques (rendant peu efficace une élimination par oxydation).

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des particules de graphite et du carbone amorphe plus ou moins structuré (fig 1.29). Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C<sub>60</sub>) ou des hydrocarbures polyaromatiques. [Marcoux 2002]



**Figure (1.29)** Image (MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des (SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

### 1.10 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les nanotubes de carbone. On s'est intéressé à la découverte par sumio lijima et caractéristiques géométriques de ces structures particulièrement prometteuses.

Cette présentation montre que le nanotube est une structure cristalline particulière, de forme tubulaire. En plus, la structure s'obtient en enroulant du feuillet de graphène, les nanotubes de carbone peuvent être mono parois (SWNT) ou multi parois (MWNT) et suivant l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube on aura trois catégories des nanotubes (chaise, zigzag et chirale).

Ensuite, les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Puis nous avons vu les différentes propriétés d'un nanotube de carbone.

Enfin, comme dans de nombreux matériaux, nous avons présenté l'existence de défauts affecte ses propriétés. Certains sont présents dans la géométrie du plan de graphène, d'autres existent dans la structure du nanotube et se manifestent par la présence de tubes tordus, cassés ou de parois incomplètes.

# *Chapitre 2. Les nanocomposites (polymère- nanotubes de carbone)*

---

## **2.1 Introduction**

Les matières plastiques sont de nos jours tellement présentes dans notre environnement quotidien qu'on en oublie presque que la notion de macromolécule n'existe que depuis 1920. La production industrielle des matières plastiques à grande échelle a commencé seulement après la seconde guerre mondiale et n'a cessé d'augmenter depuis, produisant ainsi (1.5 millions) de tonnes en 1950 contre (245 millions) en 2005. Néanmoins, (81%) de cette production est dédiée à six polymères d'usage courant (PE, PP, PVC, PS, PET, PUR).

Le reste de la production est consacrée à d'autres matières plastiques dites à haute valeur ajoutée. Ces matières présentent des propriétés exceptionnelles permettant des emplois spécifiques à contraintes particulières. Dans cette famille de matières plastiques à haute valeur ajoutée on trouve des homopolymères comme le (PTFE) ou le poly-para-phénylène téréphtalamide.

Enfin, l'ajout de charges à une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux composites avec des propriétés particulières. Récemment, une nouvelle classe de matériaux présentant de nouvelles propriétés a vu le jour. Ces derniers sont appelés nanocomposites (NC).

Dans cette partie, on introduira les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposites à matrice polymère et à renforts de (NTC). Enfin, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (polymère / NTC).

## 2.2 Généralités sur la structure des polymères

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, ce qui signifie que les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes macromoléculaires. Chaque macromolécule est formée de plusieurs dizaines à plusieurs milliers d'unités de répétition identiques appelées "mères" et liées entre elles par des liaisons primaires. Les physiciens définissent l'unité structurale ou le segment élémentaire comme étant un élément du monomère contenant une seule liaison capable de rotation. Cet élément est caractérisé par sa longueur et l'angle qu'il fait avec les deux segments élémentaires voisins.

La structure de la macromolécule est définie par la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques (l'architecture). En général, les polymères sont formés à partir des 9 éléments chimiques suivants : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor, le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore. [Kau 2001]

La structure moléculaire est également définie par les liaisons entre les atomes. Il faut considérer des liaisons fortes intramoléculaires et des liaisons faibles interchaînes. Une élévation de la température ou l'application d'une contrainte engendrera la rupture des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées. Les liaisons atomiques le long de la chaîne moléculaire sont de type covalent. Elles sont de forte intensité (300 à 1500 kJ/mol) mais peuvent rendre la chaîne plus flexible si la température est suffisante, de sorte que la macromolécule peut prendre une forme de pelote. Les liaisons interchaînes sont des liaisons hydrogène ou de Van der Waals. Elles sont effectivement faibles puisque leur énergie est de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol et souvent inférieure à (50 kJ/mol). Ces liaisons existent entre deux atomes de deux molécules voisines mais également entre deux atomes d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne. La cohésion entre les chaînes est donc assurée par ces liaisons secondaires.

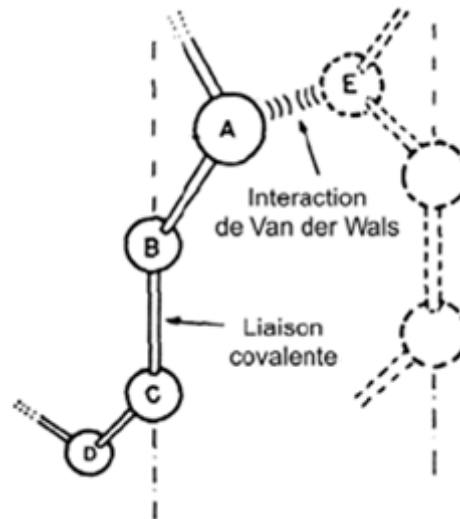


Figure (2.1) Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]

Le squelette de la macromolécule est le plus souvent composé d'atomes de carbone. D'autres atomes ou des groupements latéraux peuvent être attachés au squelette par liaison primaire. Le (tableau II.1) présente la structure chimique de quelques polymères.

Tableau (2.1) Structures chimiques de quelques polymères. [Com 2005a]

Type de polymère	structure chimique	Domaine d'utilisation
(PE) polyéthylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad *-\left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}\right)_n^*$	C'est le matériau d'emballage par excellence. Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,
(PP) polypropylène	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \quad *-\left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}\right)_n^*$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie. bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes
(PVC) Le polychlorure de vinyle	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \quad *-\left(\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{Cl} \end{array}\right)_n^*$	Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
(PTFE) Le polytétrafluoroéthylène	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \quad *-\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}\right)_n^*$	Tuyaux, joints et raccords. Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents

<p><b>(PS)</b> Le polystyrène</p>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \quad *-\left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\right)_n^*$	emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents.
<p><b>(POE)</b> Le polyoxyde d'éthylène</p>	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2} \quad *-\left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{O}\right)_n^*$	On l'utilise en cosmétique.
<p><b>(PMMA)</b> Le polyméthacrylate de méthyle</p>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \quad *-\left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\right)_n^*$	Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
<p><b>(PA)</b> Les polyamides avec l'exemple du nylon</p>	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH} \quad *-\left(\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}\right)_n^*$	On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

### 2.3 Classification des polymères

La classification des polymères peut se faire en adoptant un point de vue physique ou chimique. Ils peuvent donc être classés suivant des critères tels que: L'origine, L'architecture ou Les propriétés du matériau.

#### 2.3.1 Classification suivant l'origine

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique.

##### 2.3.1.1 Les polymères naturels

Ils sont très nombreux et existent dans la nature. On les divise généralement suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.

##### 2.3.1.2 Les polymères artificiels

Leur constituant de base est d'origine naturelle mais ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères.

##### 2.3.1.3 Les polymères synthétiques

Ils sont constitués de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Cependant, les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.







composites à des températures supérieures à (300°C). Les plus employées sont les métaux légers et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel. Voici quelques composites à matrices métalliques:

**Tableau (2.2)** Les composites à matrice métallique. [Hassen 2010]

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
CMAI	composite à matrice aluminium
CMM	composite à matrice métallique
CMMg	composite à matrice magnésium
CMTi	composite à matrice titane
PAN	polyacrylonitrile
PCS	polycarbosilane
PTCS	polytitanocarbosilane

#### 2.3.3.2 Les matrices céramiques:

Dans les années 80, la disponibilité de nombreux nouveaux matériaux céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise.

Lorsque les températures d'utilisation sont supérieures à (1000°C), on a recours aux polymères céramiques. Ces matériaux sont développés essentiellement dans le domaine aérospatial en tant que structure thermique en raison de leur haute résistance thermomécanique spécifique. [Hassen 2010]

#### 2.3.3.3 Les matrices organiques:

Généralement, les polymères organiques sont utilisés comme matrices dans les matériaux composites, elles assurent le transfert des charges entre les renforts du composite, de les protéger des chocs, des frottements et de l'environnement extérieur. En outre, elle présente l'avantage d'être chimiquement réactive, ce qui permet de liaisons fortes avec le renfort. Elle apporte aussi la tenue chimique de la structure et enfin d'assurer la forme de la structure. Les polymères organiques sont choisis selon le domaine d'utilisation du matériau composite. Cela a donné différentes matrices utilisées selon la fonction pour laquelle le composite est destiné. Ce qui a donné naissance à un

matériau nouveau, modulable et adaptable aux caractéristiques mécaniques exigées. Il existe trois grandes familles de polymères: Polymères thermoplastiques, Polymères thermodurcissables et Élastomères. [LFMC 2001]

#### 2.3.3.3.1 Les matrices thermoplastiques (TP):

L'emploi de ces matrices s'est développé à partir des années 1970. Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible et ces polymères sont recyclés par simple chauffage. Ils sont de loin les plus employés du fait de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle. [Menail 2009]

Les principales matrices TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à (100 °C) sont les suivantes:

- Polyamide (PA): tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- Polytéraphthalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
- Polycarbonate (PC): tenue au choc.
- Polysulfure de phénylène (PPS): résistance à l'hydrolyse.
- Polyoxyméthylène (POM): bonne tenue à la fatigue.
- Polysulfure (PSU et PPS): bonne stabilité chimique, peu de fluage, tenue au chaud.
- Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques (tenue thermomécanique est de l'ordre de 140°C), en particulier les suivants: - Polyamide-imide (PAI); - Polyéther-imide (PEI); - Polyéther-sulfone (PES); - Polyéther-éther-cétone (PEEK).

Dans le tableau qui suit des Propriétés physiques et mécaniques de plusieurs types de résines thermoplastiques sont présentées:

Tableau (2.3) Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP). [Hassen 2010]

Matrices (TP)	Masse volumique (kg.m <sup>3</sup> )	Module d'élasticité longitudinal	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique
PP	900	1200	0.4	30	20 à 400	$9 \times 10^{-5}$
PPS	1300	4000	/	65	100	$5 \times 10^{-5}$
PA	1100	2000	0.35	70	200	$8 \times 10^{-5}$
PES	1350	3000	/	85	60	$6 \times 10^{-5}$
PEI	1150	3300	/	105	60	$6 \times 10^{-5}$
PEEK	1300	4000	/	90	50	$5 \times 10^{-5}$

### 2.3.3.3.2 Les matrices thermodurcissables (TD):

Les composites à matrice thermodurcissable représentent 70% des composites utilisés en Europe. Pour les besoins de grandes consommations donc de gros volumes (90 tonnes en France et 600000 tonnes aux états unis), ces résines sont très utilisées pour des raisons de prix et de facilité de mise en œuvre.

Ils sont formés de macromolécules orientées selon un réseau tridimensionnel et polymérisent selon la forme souhaitée par une transformation irréversible, qu'il est très difficile à rompre, sinon par l'apport d'une importante quantité de chaleur. Cette caractéristique confère à ces résines de meilleures performances thermomécaniques. Ces polymères ne sont pas recyclables, et ce phénomène pose un problème, qui n'a pas encore de solution fiable. [Menail 2009]

Les principales résines thermodurcissables sont :

- **Les vinylesters** : On peut la considérer comme une variante des polyesters produite à partir d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeure combustible.
- **Les phénoliques** : Elles sont issues de la polycondensation du phénol et du formol se caractérise par une bonne tenue au feu et à hautes températures, elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en œuvre.

- **Polyimides :** Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures (>250°C). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en œuvre.
- **Les résines époxydes:** Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible. Elles polymérisent à l'aide d'un durcisseur et d'un accélérateur. La polymérisation a lieu à température ambiante également.

La faible absorption d'eau et l'absence de post-retrait assurent au polymère une bonne résistance aux divers agents chimiques. Ces deux propriétés permettent d'obtenir une protection importante contre la corrosion chimique. Les avantages des résines époxydes sont la tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue, Faible retrait (1 à 2%), une excellente adhérence sur fibres et la facile mise en œuvre. L'un des Inconvénients de ces résines est le prix élevé, la sensibilité à l'humidité, aux chocs et aux (UV) et le vieillissement sous la température.

La production mondiale des résines époxy est estimée à (0,83 Mt). Ce qui représente (30%) de la demande mondiale. Les principales applications sont données par la figure ci-dessous.

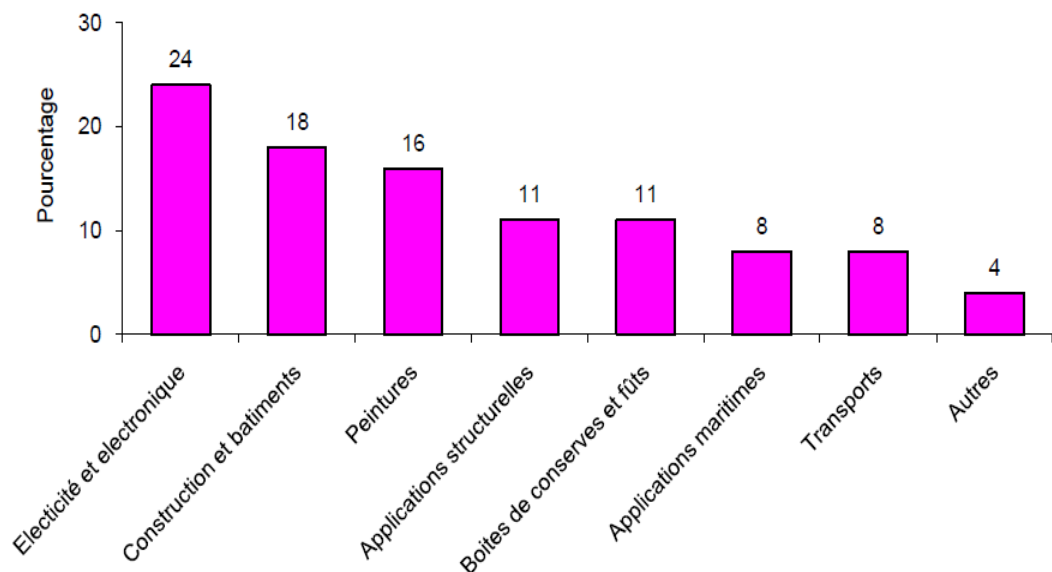


Figure (2.2) Application des résines époxy [Hassen 2010]

D'autres familles sont également utilisées (polyuréthanes, mélamines, silicones..) mais encore en quantités faibles pour les applications composites. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques physiques et mécaniques de différents types de résines thermodurcissables:

Tableau (2.4) Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD). [Hassen 2010]

Matrices (TD)	Masse volumique (kg.m <sup>3</sup> )	Module d'élasticité longitudinal e (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) (MPa)	Allongement à rupture	Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )
Epoxyde	1200	4500	1600	0.4	130	2	10 × 10 <sup>-5</sup>
Phénolique	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	1 × 10 <sup>-5</sup>
Polyester	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	8 × 10 <sup>-5</sup>
Polycarbonate	1200	2400	/	0.35	60	/	6 × 10 <sup>-5</sup>
Vinylester	1150	3300	/	/	75	4	5 × 10 <sup>-5</sup>
Silicone	1100	2200	/	0.5	35	/	/
Uréthane	1100	700 à 7000	/	/	30	100	/
Polyimide	1400	4000 à 19000	1100	0.35	70	/	8 × 10 <sup>-5</sup>

### 2.3.3.3.3 Elastomères:

Les élastomères, sont fortement répandus dans le domaine de l'industrie. La multiplicité des utilisations des élastomères provient de caractéristiques mécaniques très intéressantes:

- ✓ Capacité à subir de grandes déformations sous faible compressibilité.
- ✓ Capacité à dissiper de l'énergie, phénomène qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique.

Le préfixe "élasto" rappelle les grandes déformations élastiques possibles, tandis que le suffixe "mère" évoque leur nature de polymères, et donc leur constitution macro moléculaire. A l'état brut, le caoutchouc n'a guère de possibilités d'emploi pratique. Pour obtenir un produit présentant de meilleures propriétés mécaniques, le caoutchouc brut doit subir un traitement chimique appelé vulcanisation : ce procédé consiste à malaxer du caoutchouc brut, à y ajouter du soufre et à chauffer le mélange. L'ensemble se transforme en un matériau élastique, stable dans une gamme de température beaucoup plus large, et résistant au fluage sous contrainte. Ce procédé de vulcanisation, fut découvert accidentellement par Goodyear en 1839. [Sawi 2010]

On citera quelques exemples de matière élastomère:

- le polyisoprène (caoutchouc naturel)
- le polybutadiène (caoutchouc artificiel)
- le polychloroprène (néoprène).

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes et semi-cristalline.

#### **2.4 Structures moléculaire des polymères solides**

A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance.

##### *2.4.1 Structure amorphe et cristallin*

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides qui est caractérisé par une structure de type pelote (fig 2.3a). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres (fig 2.3b), et entre elles s'établiront un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limité à des portions restreintes des longueurs de

celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.

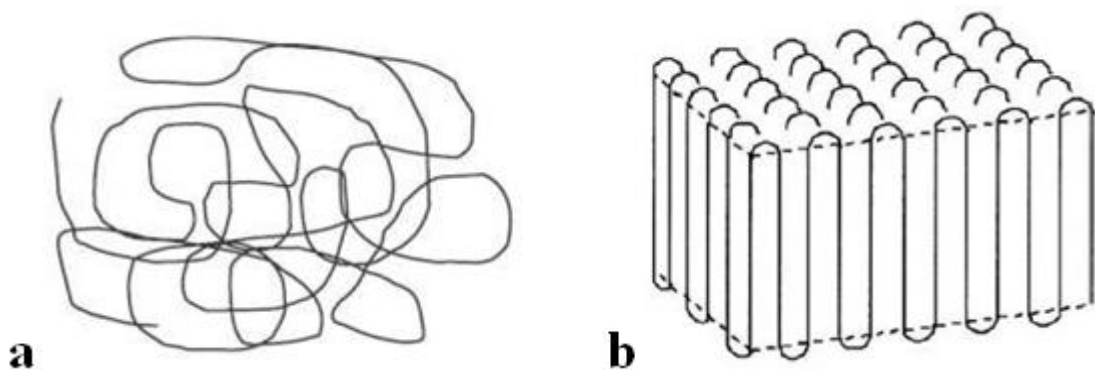


Figure (2.3) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique a)  
Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.

#### 2.4.2 Structure semi-cristalline:

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (fig 2.4). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps. [Haudin 1995]- [Nitta 1999]

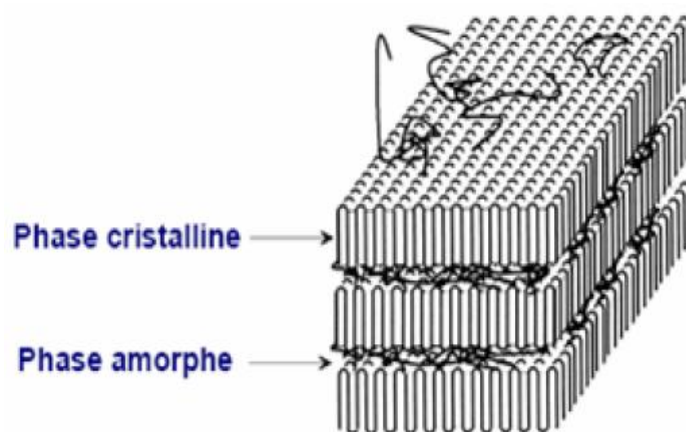


Figure (2.4) Structure d'un polymère semi-cristallin.

### 2.5 Les nanocomposites et différences avec les composites « classiques »

Les nanocomposites (NTC/Polymère) font l'objet d'une littérature très abondante. [Yam 1995], [Tho 2001], [Rak 2001], [Lau 2002], [Pet 2003], [Pop 2004], [Tho 2005], [Col 2006].

Ils sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères).

Les (NC) présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les (NC) ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les (NC) présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques. [Penu 2008]

**Tableau (2.5)** *Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.* [Koo 2006]

<b>Propriétés améliorées</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité)</li> <li>-Barrière aux gaz</li> <li>-Retardateurs de flammes</li> <li>-Expansion thermique</li> <li>-Conductivité thermique</li> <li>-Résistance chimique</li> <li>-Renforcement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Augmentation de la viscosité (processabilité)</li> <li>-Difficultés de dispersion</li> <li>- Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.</li> </ul>

### 2.5.2 Classification des nanocomposites:

On peut appliquer l'ancienne classification des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas (200 à 300°C), alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à (600°C) pour une matrice métallique et jusqu'à (1000°C) pour une matrice céramique.



### 2.5.1.1 *Les composites à matrice organique:*

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les composites à matrice organique se subdivisent en deux groupes:

#### *a) composites à matrices thermoplastiques:*

L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication. Toutefois, ce faible coût est lié à des propriétés mécaniques et thermomécaniques faibles. Cependant, ils possèdent la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Ils peuvent donc être récupérés et facilement recyclés.

#### *b) composites à matrices thermodurcissables:*

Contrairement aux composites à matrices thermoplastiques, les composites à matrices thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, ils possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les composites à matrices thermoplastiques.

### 2.5.1.2 *Les composites à matrice métallique:*

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés (MMCs) (metal-matrix composites) se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

### 2.5.1.3 *Les composites à matrice céramique:*

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

### 2.5.3 Propriétés des nanocomposites (polymère/NTC):

#### 2.5.3.1 Propriétés électriques:

Le noir de carbone était, la charge conductrice la plus communément employée pour améliorer les propriétés électriques des polymères. Cependant, pour atteindre une conductivité électrique notable, un taux de noir de carbone proche de (15%) en masse doit être introduit. Cette quantité importante de charges affecte fortement les propriétés mécaniques du polymère par la création des défauts. L'utilisation de plus en plus abondante des (NTC) s'explique par la faible quantité de charge à introduire pour l'amélioration significative des propriétés électriques. Un taux de charges inférieur à (5%) en masse suffit à l'obtention d'un polymère conducteur. Zhang et al [Zhang 2006], ont de cette manière amélioré la conductivité électrique de films de polyéthylène en incorporant (5%) en masse de (NTC). La conductivité électrique passe alors de

( $10^{-14}$  S/cm) pour le polymère vierge à ( $10^{-3}$  S/cm) pour le polymère chargé, soit ( $10^{11}$ ) fois plus conducteur. Pötschke et al [Pötschke 2002]. Observent également une conductivité électrique de ( $10^{-3}$  S/cm) pour le polycarbonate chargé à seulement (2%) en masse de (NTC). Une faible quantité de nanotubes, parfois proche de (0,5%), suffit à apporter des propriétés antistatiques voire conductrices aux polymères.

#### 2.5.3.2 Conductivité thermiques

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de (40%) de la conductivité thermique d'une résine epoxy ou du polyuréthane chargée à (0,5%) en masse de (CNTs). [Cai 2008], [Wang 2009]

#### 2.5.3.3 Propriétés mécaniques:

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères ne tient pas uniquement aux excellentes propriétés des nanotubes. En effet, la liaison interfaciale entre les charges et la matrice ainsi que la dispersion des charges sont également à prendre en compte. Ainsi la contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [Andrews 2002]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la

matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de (1,5 GPa à 1,9 GPa) ainsi que la contrainte à la rupture de (60 MPa à 68 MPa) avec (2%) de (NTC) [Kim 2007]. Avec ce même taux de charge une augmentation de (214%) du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [Liu 2004]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de (89% et 56%) respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à (10%) de charges. [Xiao 2007]

#### *2.5.3.4 Comportement au feu:*

L'utilisation de nanocharges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nanocomposites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur. Kashiwagi et al [Kashiwagi 2002], ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites (PP/NTC) contenant (1%) et (2%) en volume de (NTC) ne représentait respectivement que (27%) et (32%) du pic de débit calorifique du polypropylène seul. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites (PP/PP-g-AM) (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de (5%) en masse de (NTC) dans une matrice polyamide-6 montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu [Schartel 2005] même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé.

#### *2.5.3.5 Propriétés optiques et photovoltaïques:*

Avant la fin de la première moitié de ce siècle, la conversion directe de la lumière du soleil en électricité grâce au photovoltaïque devrait franchir le seuil qui le rendra compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. L'oxyde d'indium-étain (90 % indium, 10 % étain) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication d'électrodes transparentes. Appliqué en couches minces sur une pellicule de plastique transparent, il confère à cette pellicule des propriétés conductrices tout en préservant sa transparence.

Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les

systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les téléphones cellulaires. Canestraro et al [Canestraro 2006], ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (NTC) dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques.

#### 2.5.4 *Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère:*

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créée lors de la phase d'élaboration du matériau composite. C'est l'interface (matrice/renfort) qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique. [Ajayan 2007]

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les (CNTs) est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées [Gao 2005]. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des (CNTs) à l'intérieur de la matrice.

De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface [Wei 2006], [Ajayan 2000]. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des (CNTs) avant leur insertion dans la matrice.

#### 2.5.5 *Techniques de mise en œuvre:*

Les nanocomposites polymères/nanotubes de carbone (NTC) peuvent être mis en œuvre suivant plusieurs procédés : la polymérisation in-situ, le mélange en solution par voie solvant ou le mélange par voie fondue.

##### 2.5.5.1 *Polymérisation in situ:*

La fabrication de (NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation.

Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide).

Le premier avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants qui sont coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité. [Penu 2008]

#### 2.5.5.2 *Mélange en solution:*

Cette méthode est notamment utilisée pour l'élaboration d'élastomère [Sui 2008]. Mais aussi pour certain type de (TP) [Liu 2008]. Elle permet en effet d'abaisser la viscosité permettant ainsi de faciliter la dispersion des (NTC). Le solvant du polymère utilisé doit également pouvoir disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. La matrice polymère est tout d'abord mise en solution dans son solvant. Les nanotubes sont de leur côté dispersés dans le même solvant sous agitation par ultrasons. Cette solution de (NTC) est ensuite ajoutée à la matrice solubilisée sous agitation. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. En fin Le solvant est extrait par évaporation.

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant, sachant que ce solvant peut influencer les propriétés mécaniques du nanocomposite comme le montrent U. Khan et Al. [Khan 2007]. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les (NTC), peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. [Aubry 2009]

#### 2.5.5.3 *Mélange à l'état fondu:*

Cette méthode est la plus simple. Dans ce cas, le polymère et les nanotubes sont incorporés, dans une extrudeuse chauffée. Le cisaillement apporté par la rotation des vis est l'élément déterminant dans la qualité de la dispersion des charges. Les (NTC) peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu. Des nanocomposites à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polylactide, polyméthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode. [Aubry 2009]. L'inconvénient de cette méthode est que la viscosité augmente considérablement avec le taux de (NTC) [Lee 2008]. La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère, nécessite la mise en place de procédés

très précis afin d'obtenir un matériau de qualité. En effet, la synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique.

Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites.

### 2.5.6 Dispersion des renforts:

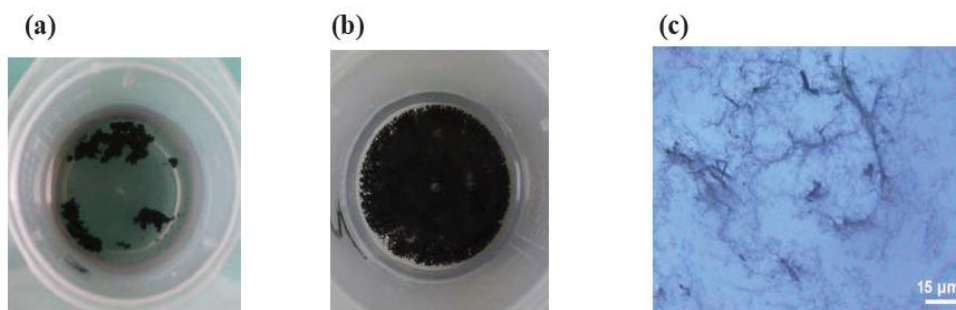
#### 2.5.6.1 Utilisation des ultrasons:

L'usage des ultrasons, est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine [Xiong 2006], [Sluzarenko 2006]. Ce procédé consiste à utiliser les vibrations de la solution dans un bain US pour casser les enchevêtrements de (CNTs) en deux étapes:

- dans un premier temps, la masse appropriée de (CNTs) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant (~ 1 heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.
- ensuite la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et à nouveau soumise aux ultrasons durant (1 heure).

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère.

Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNTs). Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base + (CNTs) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (fig 2.5).



**Figure (2.5)** L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [Bozlar 2009].

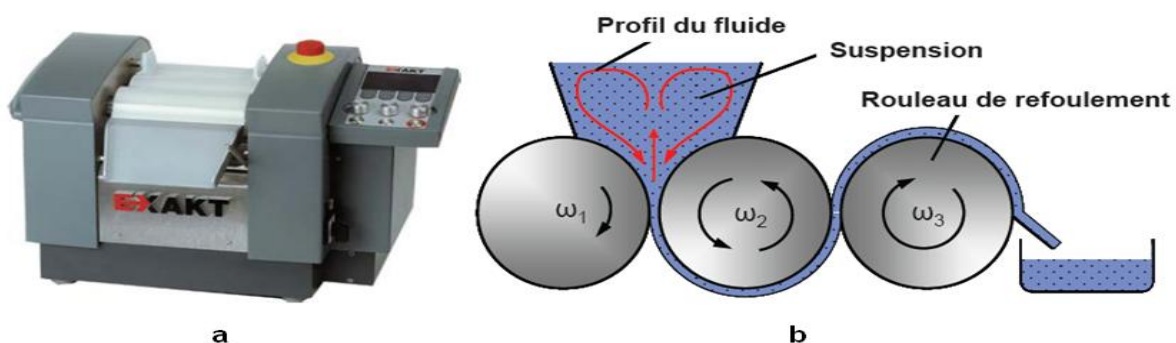
Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.
- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.
- L'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «désagglomérer» les (NTC).
- Des recherches [Lu 1996], [Gu 2008] ont montré que l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des (NTC).

Malgré ces points négatifs, l'utilisation d'ultrasons reste bien souvent nécessaire pour disperser les (NTC) lorsque ceux-ci sont en suspension dans un solvant (avant de mélanger ce dernier à la matrice polymère). Les ultrasons permettent en effet de séparer les amas de tubes, allant même jusqu'à les individualiser. L'étude réalisée par [Liao 2004] montre l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des (NTC).

#### 2.5.6.2 Dispersion mécanique par tricylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (fig II.6 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine epoxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons).



**Figure (2.6)** a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne). [Bozlar 2009]

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. (Figure 2.6 b) Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min). Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que: [Bozlar 2009]

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{3} \omega_3 \end{cases}$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre (5 et 130  $\mu\text{m}$ ). La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) et la distance (pression exercée sur le fluide).

L'avantage que nous voyons à ce procédé est qu'il permet une grande cadence de fabrication. Ce procédé a été récemment utilisé par les membres de l'équipe de K. Schulte à Hambourg [Goj 2004] et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) [Tho 2005] pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.

### 2.5.7 *Marché:*

D'après un rapport du business communication, le marché mondial total pour les nanocomposites polymères, en 2003, a atteint (11123 tonnes) pour une valeur de (90,8 millions de dollars). Avec une croissance annuelle estimée à (18,4%), il devrait représenter, en 2008, (36000 tonnes) soit une valeur de (211 millions) de dollars. Même si les productions des thermodurcissables et thermoplastiques sont sensiblement les mêmes en volume actuellement, la valeur totale des thermoplastiques est 3,5 fois plus importante. En 2008, les thermoplastiques devraient représenter (77%) de la production en volume et (85%) en valeur. Concernant le marché de l'emballage pour les nanocomposites, BRG Townsend Inc. prévoyait, en 2002, que la consommation pourrait atteindre (2200 tonnes) par an d'ici 2007 et (45000 tonnes) en 2011.



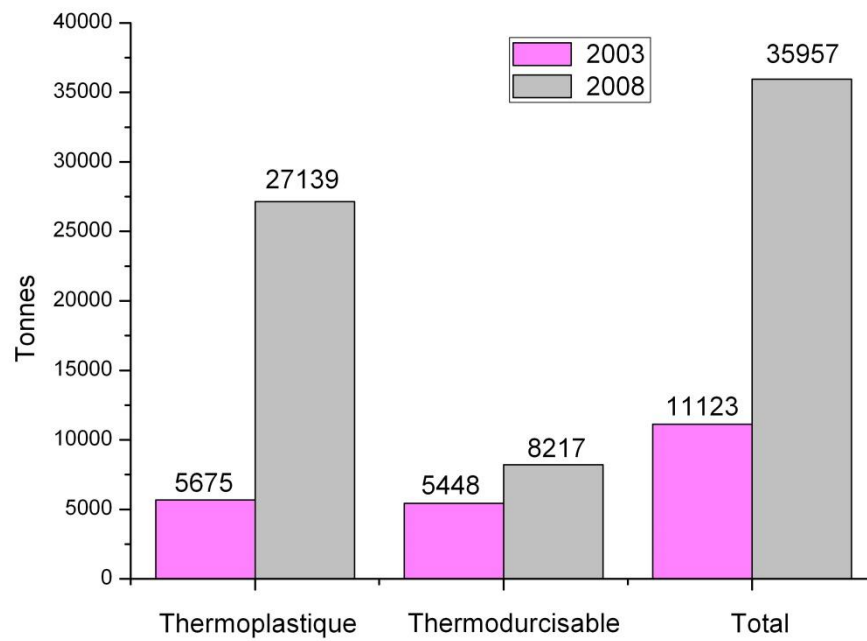


Figure (2.7) Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.

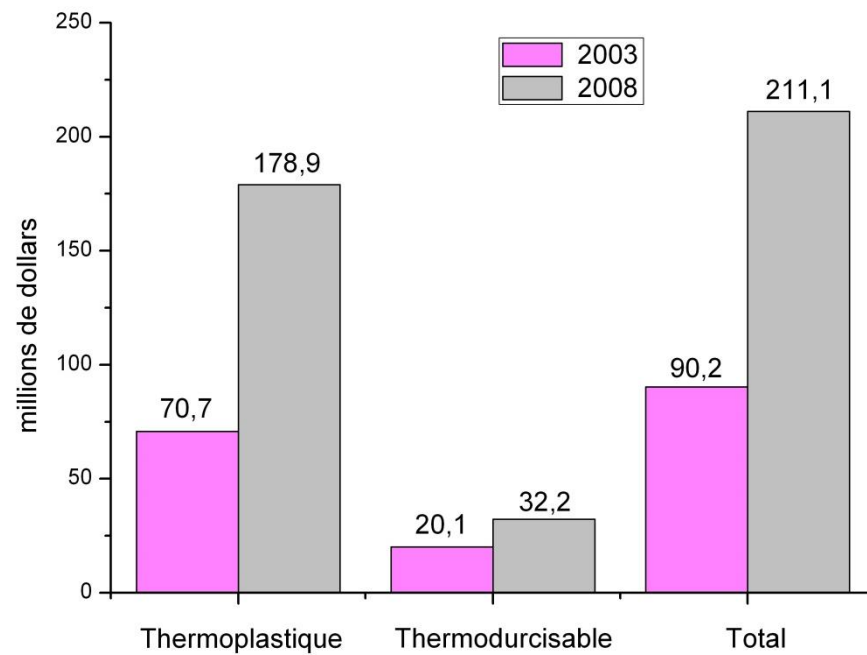


Figure (2.8) Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères.

## 2.6 Conclusion:

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites présentent des avantages face aux composites classiques:

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible, permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

# *Chapitre 3. L'effet thermique et la chiralité sur comportement vibratoire d'un nanotube dans un milieu élastique*

---

## **3.1 Introduction**

Les vibrations structurales sont très indésirables puisqu'elles peuvent causer des problèmes tels que la fatigue structurale, la transmission des vibrations à d'autres systèmes, le bruit interne ou externe dû au rayonnement acoustique, etc. Néanmoins, il est possible de limiter leurs effets grâce, fondamentalement, à trois types de techniques de réduction de vibrations. La première est la technique d'annulation (ou suppression), utilisée surtout pour éliminer le bruit engendré par la vibration et non la vibration elle-même, se fait par la production d'une source de bruit secondaire émettant le négatif du bruit primaire afin d'aboutir à une annulation des deux sources. La seconde est l'isolation qui consiste à éviter la transmission des vibrations d'un système à un autre sans pour autant éliminer les vibrations du système émetteur.

D'un point de vue historique, Rayleigh fut l'un des premiers en 1877, Strutt (Lord Rayleigh) [Strutt 1945]) a formulé la théorie des vibrations telle qu'on la connaît aujourd'hui. Il a introduit le concept fondamental d'oscillations d'un système linéaire autour d'une position équilibre, et la notion de fréquences et de modes propres, montrant leur existence pour des systèmes discrets ou continus. Ensuite, au cours des années 20, les besoins de

structures légères en aéronautique ont permis de développer l'étude des problèmes de vibration et de dynamique. Il s'agissait entre autres de prédire le comportement aéroélastique des avions.

Ainsi pendant une quarantaine d'années, on développa des méthodes plutôt analytiques avec des structures définies par un petit nombre de degrés de liberté. Puis, la naissance et le développement de l'informatique au cours des années soixante a entraîné l'apparition des méthodes matricielles puis le développement de codes éléments finis, s'adaptant à l'augmentation constante de la taille des systèmes traités. Ainsi on est aujourd'hui capable d'élaborer des modèles numériques performants pour prédire le comportement de structures en dynamique. De même, l'informatique a beaucoup apporté au traitement de résultats expérimentaux, avec entre autres le développement de techniques d'analyse modale (depuis 1960) et celui de logiciels dédiés à l'analyse vibratoire expérimentale de structures.

De nombreux ouvrages traitent du thème de la dynamique et des vibrations linéaires, entre autres celui de Geradin et al [Geradin 1993], avec en introduction une bibliographie importante sur le sujet. On peut également citer Fertis [Fertis 1995] ou encore Timoshenko [Timoshenko 1939], Den Hartog [Den Hartog 1960], Meirovitch [Meirovitch 1967].

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules tubulaires aux propriétés mécaniques et électroniques remarquables. La recherche sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone est proposée depuis que les CNTs ont été découverts par Iijima [Iijima 1991]. Les résultats de la recherche prouvent que les propriétés mécaniques des CNTs exposées sont très supérieures. Bien qu'il y ait de divers rapports dans la littérature sur les propriétés exactes des CNTs, des résultats théoriques et expérimentaux ont montré un module élastique pour les CNTs extrêmement haut, plus grand que 1 TPa. Ainsi, le comportement mécanique des CNTs a été le sujet de nombreuses études récentes [Poncharal 1999] [Tounsi 2008].

Dans ce chapitre, nous présenterons l'effet thermique et la chiralité sur le comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche dans un milieu élastique (matrice polymère), on commence par le développement du modèle élastique non-local de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko. Ensuite, différents paramètres qui influent sur la vibration ont été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre

de mode (N), tout en variant la température et le module de Winkler pour voir leur effet sur les valeurs du rapport de fréquences  $(\chi_{th})$  et  $(\chi_K)$ .

### **3.2 L'effet thermique et la chiralité sur le comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche en milieu élastique**

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone de type (zigzag, amchair et chiral) soumis à un chargement thermique (considéré comme une force axiale) et dans une matrice de polymère (un milieu élastique) est étudiée en se basant sur le modèle de poutre élastique, dont la vibration est analysée par l'équation d'Euler–Bernoulli, et celle de Timoshenko en utilisant la théorie d'élasticité non-locale. L'effet de petite taille sur les caractéristiques de vibration des nanotubes de carbone est traité par un modèle de poutre continu. Dans ces exemples de calculs, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont traitées comme fonctions de changement de température.

Pour atteindre notre objectif nous avons divisé ce travail en deux parties comme suit :

Partie A : Dans la première partie de ce travail nous nous basons sur la théorie d'élasticité non-locale pour développer un modèle analytique pour étudier l'effet de la chiralité et du milieu élastique (la matrice de polymère) sur la vibration d'un nanotube de carbone, et nous avons pris en considération les mesure de tous les différents types des nanotubes monocouche.

Partie B : c'est la suite de la première partie en introduisant l'effet thermique sur notre modèle qui est déjà développé dans la première partie pour analyser cette fois l'effet de la température et la chiralité sur la vibration d'un nanotube entouré par une matrice de polymère.

### **3.3 Partie A : l'effet de la chiralité et le milieu élastique sur la vibration d'un nanotube monocouche :**

#### *3.3.1 Théorie des milieux élastique*

Dans cette partie, on étudie les fréquences de résonance et les modes vibratoires d'un nanotube de carbone type SWCNT incorporé dans un milieu élastique.

Le milieu élastique exerce par hypothèse une force  $(f(x))$  par unité de longueur transversale, agissant sur le nanotube, cette force est due à l'entourage du milieu élastique.

Ce modèle, consiste à modéliser le milieu d'entourage comme une suite de ressorts indépendants tous identiques et de module de la réaction ( $K_{win}$ ).

De ce fait, le milieu exerce une densité de force de rappel égale à  $f(x) = -K_{win} \cdot W(x)$ , là où le signe négatif indique que la pression est opposée à la flèche du tube extérieur, et ( $K_{win}$ ) est une constante déterminée par les constantes matérielles du milieu élastique.

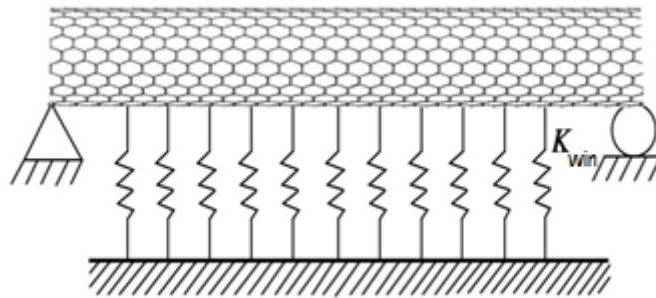


Figure (3.1) poutre Timochenko incorporée dans un milieu élastique.

### 3.3.2 Modèle de Timochenko

La théorie de Timoshenko tient compte de l'inertie de rotation et de la déformation de cisaillement dus aux vibrations dans une poutre, ce qui est considéré comme étant un modèle plus proche de la réalité que d'Euler-Bernoulli.

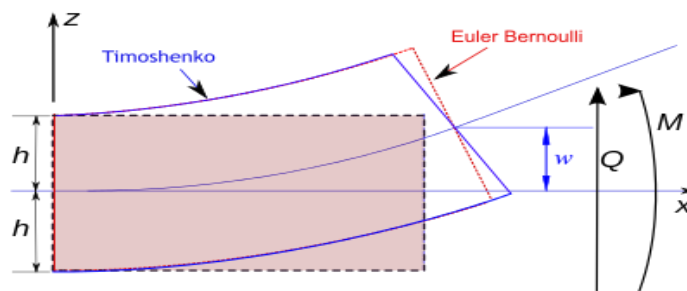


Figure (3.2) Différence entre la déformation d'une poutre Timochenko et d'Euler Bernoulli

Cette étude est concernée par l'utilisation du modèle de poutre élastique non-locale Timochenko pour analyser la propagation des ondes dans un nanotube de carbone à paroi simple (SWCNT). La caractéristique de propagation de l'onde transversale d'un NTC est étudiée et les effets de paramètre à petite échelle et la chiralité de nanotube de carbone sont

discutés. Le nombre de mode de vibration et le rapport d'aspect du SWCNT sont étudiés et discutés à l'aide du modèle non-local de poutre de Timoshenko.

### 3.3.3 La structure atomique du nanotube de carbone à paroi simple (SWCNT)

Un nanotube de carbone à paroi simple SWCNT est théoriquement censé être réalisé par laminage d'une feuille de graphène. La structure fondamentale de nanotubes de carbone peuvent être classés en trois catégories comme zigzag, armchair et chiral en termes de vecteur chiral  $\vec{Ch}$  et l'angle chiral ( $\theta$ ) voir Chapitre 2.

Le vecteur chiral peut être exprimée en termes de vecteurs de base ( $\vec{a}_1$ ) et ( $\vec{a}_2$ ) :

$$\|\vec{Ch}\| = \|n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2\|$$

Puisque  $a_1 = a_2 = a_{c-c}\sqrt{3}$ , donc

$$\|\vec{Ch}\| = a_{c-c}\sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)} \quad (3.1)$$

Où la paire d'entiers (n, m) sont les indices de la traduction, qui décident de la structure autour de la circonférence.

En sachant que  $\|\vec{Ch}\|$  représente la circonférence du nanotube de carbone, donc :

$$\|\vec{Ch}\| = d\pi \rightarrow d = \frac{\|\vec{Ch}\|}{\pi}$$

$$d = \frac{\sqrt{3(m^2 + n^2 + mn)}}{\pi} \cdot a_{c-c} \quad (3.2)$$

C'est la relation entre les nombres entiers (n, m), le vecteur chiral  $\|\vec{Ch}\|$  et le diamètre des SWCNTs

$$\theta = \arctan \frac{m\sqrt{3}}{2n+m} = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{(m^2+n^2+mn)}} \quad (3.3)$$

Selon différents angles chiraux, un (SWCNT) peut être classé en zigzag ( $\theta = 0^0$ ), armchair ( $\theta = 30^0$ ) et chiral ( $0^0 < \theta < 30^0$ ).

### 3.3.4 Modèle non local élastiques de poutre Timoshenko de (SWCNT)

La théorie non-locale continue de l'élasticité proposée par Eringen [Eringen 1983] suppose que la contrainte dans un point de référence est considérée comme une fonction du champ de contrainte à chaque point du corps. Dans la limite où les effets de souches en des points autres que les (x) sont négligés, on obtient la théorie classique ou locale de l'élasticité. Pour les solides élastiques homogènes et isotropes, l'équation constitutive d'élasticité non locale peut être donnée par [Eringen 1983]. Tenseur des contraintes non-local ( $\tau$ ) au point ( $x'$ ) est définie par :

$$\sigma_{ij,j} = 0$$

$$\sigma_{ij}(x) = \int K(|x - \dot{x}|, \tau) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(\dot{x}) dV(\dot{x}), \quad \forall x \in V \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$$

Ou ( $C_{ijkl}$ ) est le tenseur des classique, contraintes macroscopique au point  $x'$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont la contrainte et tenseurs de déformation respectivement.  $k(|x - x'|, \tau)$  est la fonction de noyau et ( $\tau = e_0 a/l$ ) est une constante de matière qui dépend de la longueur caractéristique interne et externe (tel que la constante de réseau et la longueur d'onde), ou ( $e_0 a$ ) est une constante appropriée pour chaque matériau, (a) est une longueur caractéristique interne, par



exemple, la longueur de(C-C) liaison, paramètre de maille, la distance granulaire, et(I) est une longueur caractéristique externe. Les relations constitutives non locales pour présenter des nano-poutres peuvent être estimés à une forme unidimensionnelle comme :

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma_x = E \varepsilon_x \quad (3.5)$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \tau_{xz} = G \gamma_{xz} \quad (3.6)$$

Où (E) et (G) sont les modules de Young et de cisaillement, respectivement, et ( $\gamma$ ) est la contrainte de cisaillement. Ainsi, le coefficient ( $e_0 a$ ) à grande échelle dans la modélisation conduira à un effet à petite échelle sur la réponse des structures à taille nano.

Les expressions de la déformation axiale et la déformation de cisaillement sont :

$$\varepsilon_x = z \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi$$

Où ( $\Psi$ ) est l'angle rotation de la section transversale de la poutre et (w) est le déplacement transversal.

La force de cisaillement et le moment de flexion peuvent être définis par :

$$M = \int_A Z \sigma_x dA \quad (3.8)$$

$$T = \int_A \tau_{xy} dA$$

Basé sur les équations. (3.5), (3.6), (3.7) et (3.8) le moment de flexion (**M**) et la force de cisaillement (**T**) pour le modèle non-local peuvent être exprimés comme :

En intégrant l'équation (3.5) par rapport à (A) :

$$\int_A z \sigma_x dA - e_0 a^2 \int_A z \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} dA = E \int_A z^2 \frac{\partial \Psi}{\partial x} dA$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) M = EI \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (3.9)$$

En remplaçant (3.7) dans (3.6) :

$$\tau_{xz} - e_0 a^2 \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial x^2} = G \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi \right)$$

$$\text{On a : } T = \int_A \tau_{xz} dA$$

$$\text{Donc : } \int_A \tau_{xz} dA - e_0 a^2 \int_A \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial x^2} dA = G \int_A \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi \right) dA$$

En introduisant le facteur de correction ( $\beta$ ) :

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) T = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi \right) \quad (3.10)$$

Où ( $I = \int_A z^2 dA$ ) est le moment d'inertie, (A) est l'aire de section transversale de la

poutre, et ( $\beta$ ) le facteur de correction de cisaillement qui est utilisé pour compenser l'erreur due à l'hypothèse de la contrainte de cisaillement constant est (9/10) pour une forme circulaire de la surface en coupe. [Timoshenko 1921]

En utilisant la théorie des poutres de Timoshenko, les équations d'équilibre de force et le moment sur la structure unidimensionnelle de vibrations transversales d'une poutre élastique peut être facilement fourni comme suit:

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + f(x) = 0 \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - T = \rho I \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (3.12)$$

où  $(x)$  est la coordonnée axiale,  $(w)$  est la déviation transversale du (SWNT),  $(\Psi)$  est l'angle de rotation de la section transversale du faisceau,  $(\rho)$  est la densité de masse de la matière,  $(A)$  est l'aire de la section transversale du faisceau de nanotube,  $(I)$ , le second moment d'inertie,  $(M)$  et  $(T)$  sont le moment résultant de la flexion et de la force de cisaillement résultante, respectivement.  $f(x)$  est l'effet du milieu élastique.

Basé sur les équations. (3.9), (3.11) et (3.12), la relation suivante peut être obtenue:

En dérivant l'équation (3.12) par rapport à  $(x)$  puis on remplace dans (3.9) :

$$M = EI \frac{d\Psi}{dx} + e_0 a^2 \left[ \frac{\partial T}{\partial x} + \rho I \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.13)$$

En dérivant (3.11) par rapport à  $(x)$ , puis en remplaçant dans (3.10) :

$$T = e_0 a^2 \left( \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right) + \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi \right) \quad (3.14)$$

En dérivant l'équation (3.14) par rapport à  $(x)$  :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = e_0 a^2 \left( \rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right) + \beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \quad (3.15)$$

Basé sur les équations (3.12),(3.13)et(3.14) on obtient :

$$EI \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \Psi \right) + e_0 a^2 \left( \rho I \frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^2 \partial t^2} \right) - \rho I \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (3.16)$$

Une solution analytique est possible pour les conditions aux limites simplement pris en charge pour le problème actuel, la poutre (SWCNT) est supposée simplement appuyée. par conséquence, les conditions aux limites sont de la forme suivante [Benzair 2008] :

$$W = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x)$$

$$\Psi = \bar{\Psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x) \quad (3.17)$$

$$f(x) = -K_{win} W(x)$$

Où ( $\bar{W}$ ) est l'amplitude de la flèche du faisceau et ( $\bar{\Psi}$ ) est l'amplitude de la pente de la poutre de flexion en raison de la déformation seule. En outre, ( $\omega$ ) est la fréquence.

En remplacement l'équation (3.17) dans les équations (3.15) et (3.16) données pour le modèle non-local de poutre de Timoshenko :

$$\begin{cases} [-\beta AG \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho A \omega^2 - K_{win})] \bar{W} + [-\beta AG \lambda] \bar{\Psi} = 0 \\ [-\beta AG \lambda] \bar{W} + [-\beta AG - EI \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2) \rho I \omega^2] \bar{\Psi} = 0 \end{cases}$$

Donc :

$$\begin{vmatrix} [-\beta AG \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho A \omega^2 - K_{win})] & [-\beta AG \lambda] \\ [-\beta AG \lambda] & [-\beta AG - EI \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2) \rho I \omega^2] \end{vmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W} \\ \bar{\Psi} \end{bmatrix} = 0$$

Les solutions sont :

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta})} \quad (3.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \frac{\beta IG\lambda^2 + \beta AG + EI\lambda^2}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2) \rho I} + \frac{K_{win}}{\rho A} \\ \beta = \frac{\beta EG\lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2 \rho^2} + \frac{(\beta AG + EI\lambda^2) K_{win}}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2) \rho^2 AI} \end{array} \right.$$

Si ni l'inertie de rotation, ni la déformation de cisaillement est pris en compte, les équations (3.15) et (3.16) conduisent à l'équation de la dynamique d'une poutre d'Euler élastique non-local de la façon suivante:

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - f(x) \right] = 0 \quad (3.19)$$

L'état de solution non nulle ( $\bar{W}$ ) de l'équation (3.19) donne la fréquence via le modèle non-local de poutre d'Euler-Bernoulli :

$$\omega_{NE} = \sqrt{\frac{EI\lambda^2}{\rho A(1 + e_0 a^2 \lambda^2)} + \frac{K_{win}}{\rho A}} \quad (3.20)$$

### 3.3.5 Résultats et discussions

Pour étudier la vibration libre d'un SWCNT dans un milieu élastique, les résultats comprenant l'effet du coefficient à échelle réduite, du nombre de mode et de rapporte (L/d) de SWCNT. En outre, le rapport de fréquence de différent type de nanotube SWCNT est comparé afin d'explorer l'effet de la chiralité, en se basant sur les formulations obtenues ci-dessus avec la modèle de poutre de Timoshenko non local. Les paramètres utilisés dans les calculs de (SWCNT) sont donnés comme suit : l'épaisseur de la couche de NTC prendre pour être de  $t=0.34\text{nm}$  [Bao 2004], coefficient de Poisson  $\nu=0.25$ [Benzair 2008].

Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle sur les vibrations de SWCNT, nous avons utilisé le rapport des résultats avec paramètre non-local à ceux qui n'a pas le paramètre non-local est donné par :

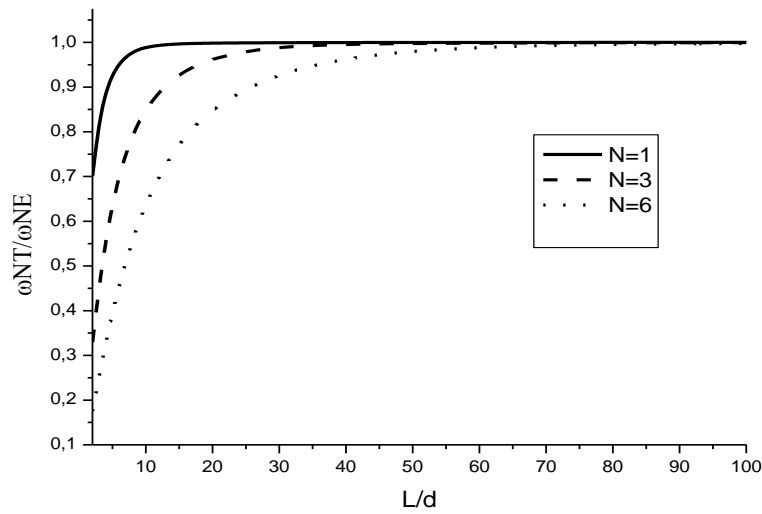
$$\chi = \frac{\omega_{NT}}{\omega_{LT}} \quad (3.21)$$

Où  $(\omega_{LT}, \omega_{NT})$  est la fréquence basée sur le model local et non local de la poutre Timoshenko, respectivement. Le rapport de fréquence  $(\chi)$  sert d'index pour évaluer quantitativement l'effet à petite échelle sur NTC solution de vibration.

Basé sur la simulation de dynamique moléculaire (MD), les modules de Young utilisés dans cette étude de trois types de nanotubes monocouche de carbone SWCNT, armchair, zigzag et chiral, sont calculés par Bao WenXing et al [Bao 2004]. Ces résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux existants. Bao et al, indiquent que les modules de Young de SWCNTs sont faiblement affectés par le rayon et la chiralité de tube. Ils ont trouvés que les modules de Young de SWCNT atteindre une valeur de  $929.87 \pm 11.5 \text{ GPa}$  (Tableau 3.1 [Bao 2004])

**Tableau (3.1)** *Le module de Young de différentes chiralités de nanotube SWCNT [Bao 2004]*

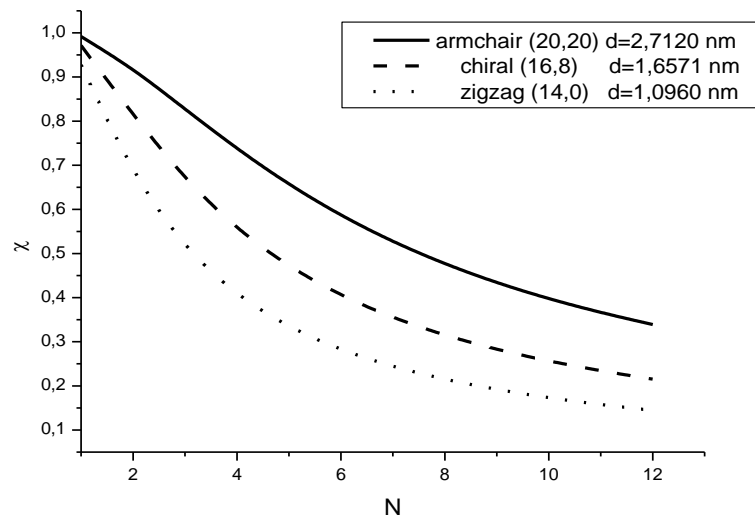
(n,m)	diameter (nm)	Young's modulus (GPa)
Armchair		
(8,8)	1,0848	934.960
(10,10)	1,3560	935.470
(12,12)	1,6272	935.462
(14,14)	1,8984	935.454
(16,16)	2,1696	939.515
(18,18)	2,4408	934.727
(20,20)	2,7120	935.048
Zigzag		
(14,0)	1,0960	939.032
(17,0)	1,3309	938.553
(21,0)	1,6441	936.936
(24,0)	1,8789	934.201
(28,0)	2,1921	932.626
(31,0)	2,4269	932.598
(35,0)	2,7401	933.061
Chiral		
(12,6)	1,2428	927.671
(14,6)	1,3917	921.616
(16,8)	1,6571	928.013
(18,9)	1,8642	927.113
(20,12)	2,1921	904.353
(24,11)	2,4269	910.605
(30,8)	2,7165	908.792



**Figure (3.3)** les valeurs du rapport de fréquence ( $\omega_{NT}/\omega_{NE}$ ) de nanotube de carbone armchair (20,20).

Les valeurs obtenues à l'aide du modèle non local de la poutre Timoshenko (NTB) et d'Euler (NEB) en ce qui concerne le rapport ( $L/d$ ) pour différents nombres de mode ( $N$ )

La figure (3.3) représente les valeurs du rapport de fréquence ( $\omega_{NT}/\omega_{NE}$ ) de nanotube de carbone armchair (20,20) obtenu à l'aide d'un modèle non local de Timoshenko et modèle de poutre non local d'Euler en ce qui concerne le rapport de (longueur - diamètre) pour différents nombres de mode ( $N$ ). On peut en conclure que la différence entre les résultats prédits par les modèles précédents est négligeable pour ( $L/d > 20$ ) pour un nombre de mode fondamental ( $N=1$ ). Cela est dû au fait que l'effet de cisaillement est négligeable pour de longs nanotubes.

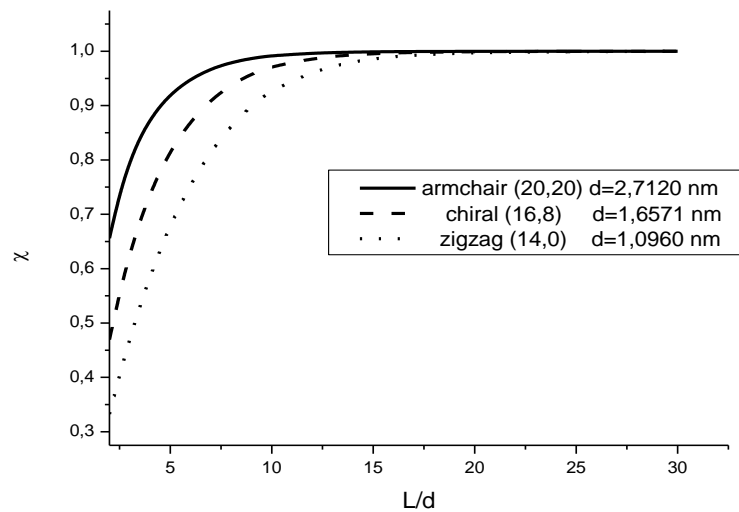


**Figure (3.4)** le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du nombre de mode ( $N$ ) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ).

On voit clairement dans la figure (3.4) que le rapport de fréquences diminue et l'effet non local augmente si le nombre du mode augmente. Cette augmentation est attribuée à l'influence de la longueur d'onde. Si le nombre de mode augmente la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes augmentent et cela conduit à une augmentation de l'effet non local.

En outre, l'augmentation des indices de chiralité ( $n,m$ ) conduit à l'augmentation du diamètre qui a une influence directe sur la longueur du nanotube pour un rapport fixe ( $L/d=10$ ), et lorsque le diamètre du nanotube augmente, la longueur d'onde augmente et l'effet non local diminue.





**Figure (3.5)** le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du rapport ( $L/d$ ) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $N=1$ )

L'augmentation de la longueur du SWNT est traduite par l'augmentation du rapport de fréquences ce qui conduit à la diminution de l'effet non local avec le nombre de mode ( $N=1$ ), et le paramètre non local ( $\epsilon_0 a=2nm$ ) ont été prises en considération dans la figure (3.5).

Pour différent rapport ( $L/d$ ). D'après cette figure on observe qu'il y a une influence significative de la chiralité ou le diamètre du NTC sur le rapport de fréquences ( $\chi$ ) du nanotube et sur l'effet non local. Avec l'augmentation de la chiralité ou le diamètre du nanotube la longueur d'onde augmente et les interactions entre les atomes diminuent donc l'effet non local diminue.

En se basant sur les valeurs résumées dans le tableau (3.2) on remarque que le rapport de fréquences ( $\chi$ ) augmente avec l'accroissement du l'indice de chiralité, lorsque la chiralité ou le diamètre du nanotube augmente la longueur d'onde augmente et les interactions entre les atomes diminuent donc l'effet non local diminue et le rapport de fréquence augmente.

De plus il est vu que le rapport de fréquences augmente et l'effet non local diminue si le rapport ( $L/d$ ) augmente. Par conséquent, il est clair que l'effet non local est important pour les nanotubes courts.

On remarque aussi que le rapport de fréquences ( $\chi$ ) diminue lorsque le nombre du mode  $N$  augmente. Cette augmentation est attribuée à l'influence de la longueur d'onde.

**Tableau (3.2)** Les valeurs de rapport de fréquence pour différente chiralité, en variant le nombre de mode ( $N$ ) et rapport ( $L/d$ ) des nanotubes de carbone ou ( $e_0 a = 2$  nm).

(n,m)	L/d =10		L/d =30	
	$N = 1$	$N = 6$	$N = 1$	$N = 6$
<b>armchair</b>				
(8,8)	0,92613	0,27906	0,99970	0,67499
(10,10)	0,95447	0,34090	0,99985	0,75314
(12,12)	0,97012	0,39865	0,99991	0,80922
(14,14)	0,97938	0,45204	0,99995	0,84987
(16,16)	0,98516	0,50098	0,99996	0,87973
(18,18)	0,98903	0,54559	0,99997	0,90220
(20,20)	0,99164	0,58601	0,99998	0,91926
<b>chiral</b>				
(12,6)	0,94497	0,31558	0,99981	0,72381
(14,6)	0,95739	0,34878	0,99986	0,76188
(16,8)	0,97150	0,40476	0,99992	0,81448
(18,9)	0,97856	0,44557	0,99994	0,84555
(20,12)	0,98588	0,50492	0,99997	0,88233
(24,11)	0,98905	0,54347	0,99997	0,90150
(30,8)	0,99183	0,58670	0,99998	0,91981
<b>zigzag</b>				
(14,0)	0,92757	0,28169	0,99971	0,67869
(17,0)	0,95244	0,33534	0,99984	0,74689
(21,0)	0,97081	0,40209	0,99992	0,81212
(24,0)	0,97887	0,44835	0,99994	0,84737
(28,0)	0,98560	0,50486	0,99997	0,88193
(31,0)	0,98888	0,54342	0,99997	0,90122
(35,0)	0,99187	0,58997	0,99998	0,92081

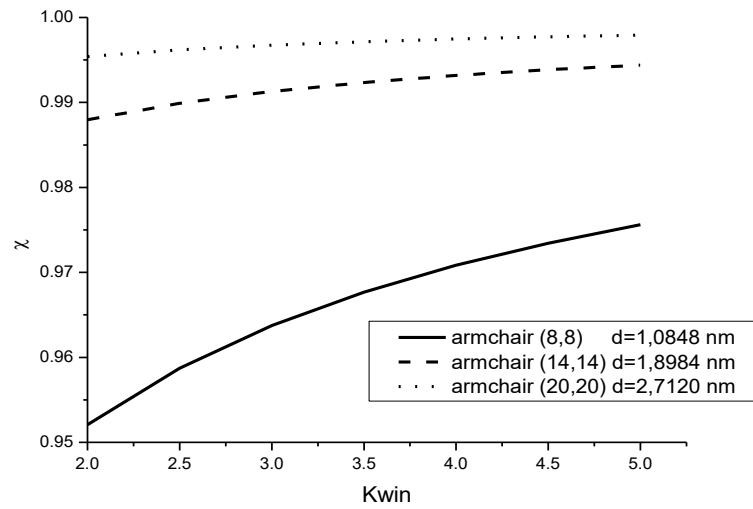


Figure (3.6) le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type armchair, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).

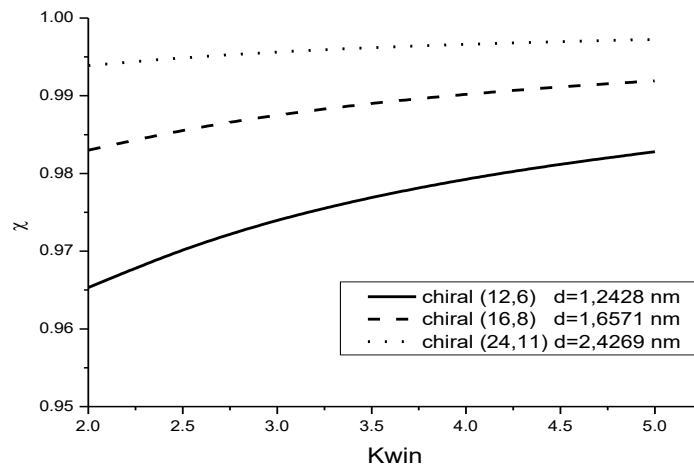


Figure (3.7) le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type chiral, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).

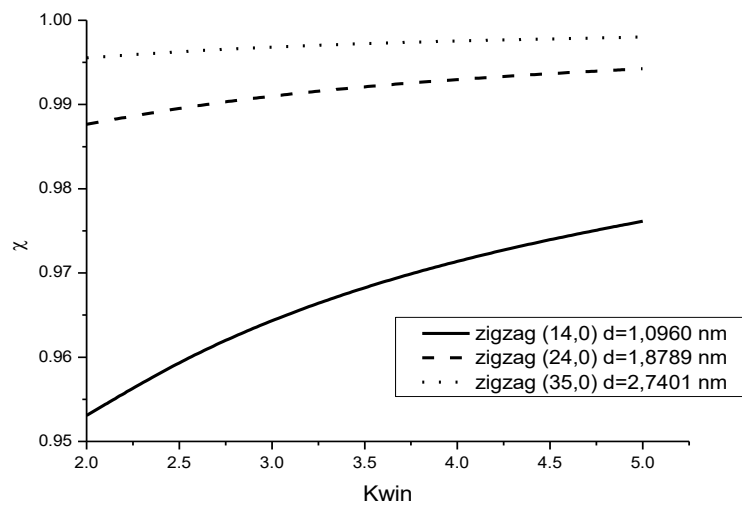


Figure (3.8) le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).

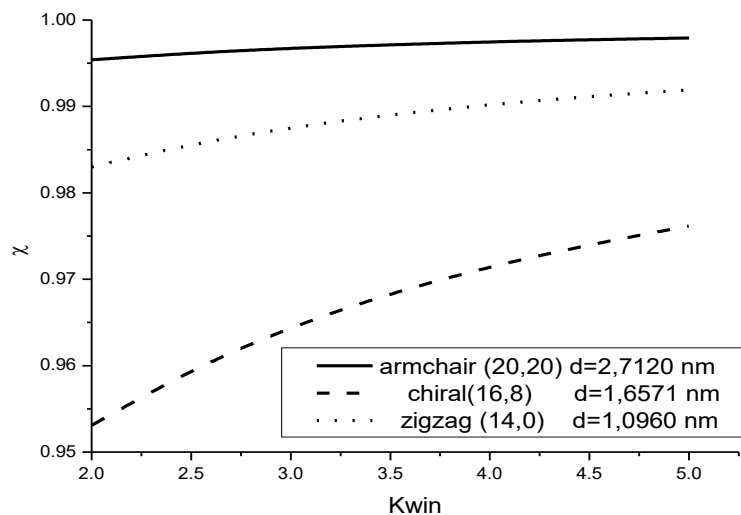


Figure (3.9) le rapport de fréquence( $\chi$ ) en fonction du ( $K_{win}$ ) d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ( $\epsilon_0 a=2nm$ ), ( $L/d=10$ ), ( $N=1$ ).

Les figures montrent la variation du rapport de fréquences avec le paramètre Winkler pour les différentes indices de chiralité (n.m), avec ( $L/d=10$ ) et ( $N=1$ ), Les valeurs du rapport Winkler ( $k$ ) ont été prises de (2 à 5) et ( $\epsilon_0 a=2nm$ ).

Avec l'augmentation de diamètre du nanotube, la longueur augmente ou ( $L/d=10$ ) ce qui implique une longueur d'onde en croissance et les interactions entre les atomes diminuent. Donc l'effet non local diminue.

On voit aussi que le rapport de fréquences augmente pour des valeurs ( $K_{win}$ ) plus élevés et l'effet non local diminue, Cette augmentation est attribuée à la rigidité du milieu élastique.

On distingue dans le tableau (3.3) que le rapport de fréquences ( $\chi$ ) augmente avec l'augmentation du l'indice de chiralité, lorsque la chiralité ou le diamètre du nanotube augmente la longueur d'onde augmente et les interactions entre les atomes diminuent donc l'effet non local diminue et le rapport de fréquences augmente.

De plus il est vu que le rapport de fréquences augmente et l'effet non local diminue si le rapport Winkler ( $k_0$ ) est non nul, Cette augmentation est attribuée à la rigidité du milieu.

**Tableau (3.3)** les valeurs de rapport de fréquence pour différente chiralité, en variant et rapport ( $L/d$ ) et la ( $k_0$ ) des nanotubes de carbone ou ( $\epsilon_0 a = 2 \text{ nm}$ ) et le nombre de mode ( $N=1$ ).

(n,m)	L/d =10		L/d =30	
	$k_0 \neq 0$	$k_0 = 0$	$k_0 \neq 0$	$k_0 = 0$
<b>armchair</b>				
(8,8)	0,92583	0,86533	0,99970	0,98188
(10,10)	0,95428	0,90733	0,99985	0,98828
(12,12)	0,96999	0,93287	0,99991	0,99183
(14,14)	0,97929	0,94935	0,99995	0,99397
(16,16)	0,98509	0,96053	0,99996	0,99537
(18,18)	0,98898	0,96843	0,99997	0,99633
(20,20)	0,99160	0,97420	0,99998	0,99704
<b>chiral</b>				
(12,6)	0,94474	0,89243	0,99981	0,98611
(14,6)	0,95721	0,91142	0,99986	0,98886
(16,8)	0,97138	0,93504	0,99992	0,99209
(18,9)	0,97846	0,94762	0,99994	0,99374
(20,12)	0,98582	0,96129	0,99997	0,99546
(24,11)	0,98900	0,96808	0,99997	0,99628
(30,8)	0,99179	0,97428	0,99998	0,99703
<b>zigzag</b>				
(14,0)	0,92726	0,86756	0,99971	0,98222
(17,0)	0,95224	0,90429	0,99984	0,98784
(21,0)	0,97068	0,93411	0,99992	0,99197
(24,0)	0,97878	0,94838	0,99994	0,99385
(28,0)	0,98554	0,96129	0,99997	0,99549
(31,0)	0,98883	0,96808	0,99997	0,99628
(35,0)	0,99183	0,97470	0,99998	0,99706

### 3.4 Partie B : l'effet thermique et la chiralité sur la vibration d'un nanotube monocouche dans un milieu élastique

Dans cette deuxième partie, nous présenterons l'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche, on commence par le développement du modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko. Ensuite, différents paramètres qui influent sur la vibration ont été pris avec des valeurs optimales comme le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $N$ ), tout en variant la température pour voir leur effet sur les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ).

#### 3.4.1 Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche sous l'effet thermique

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone soumis à un chargement thermique (considéré comme une force axiale) est étudiée en se basant sur le modèle de poutre élastique, dont la vibration est analysée par l'équation d'Euler–Bernoulli, et celle de Timoshenko en utilisant la théorie d'élasticité nonlocal. L'effet de petite échelle sur les caractéristiques de vibration des nanotubes de carbone est traité par un modèle de poutre continu. Dans des exemples de calculs, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont traitées comme fonctions de changement de température.

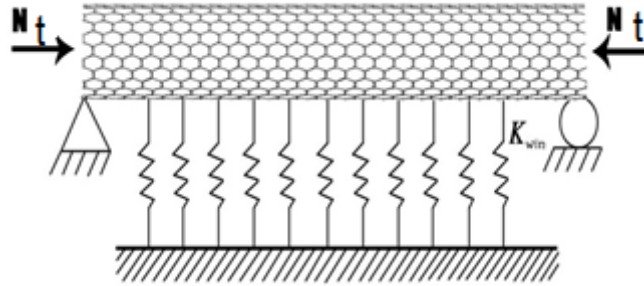


Figure (3.10) Vibration transversale d'une poutre élastique sous l'effet thermique.

En introduisant l'effet thermique ( $Nt$ ) sur l'équation (3.11) de la partie A

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} + f(x) + Nt \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} = T + \rho I \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (3.23)$$

Basé sur les équations :(3.9), (3.22) et (3.23), la relation suivante peut être obtenue :

En dérivant l'équation (3.12) par rapport à (x) puis la remplacer dans (3.9) :

$$M = EI \frac{\partial \Psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[ \frac{\partial T}{\partial x} + \rho I \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.24)$$

En dérivant l'équation (3.22) et remplaçant dans (3.10) on obtient :

$$T = \beta AG \left( \frac{\partial W}{\partial x} + \Psi \right) + e_0 a^2 \left( \rho A \frac{\partial^3 W}{\partial x \partial t^2} - \frac{\partial^3 f(x)}{\partial x} - Nt \frac{\partial^3 W}{\partial x^3} \right) \quad (3.25)$$

En remplaçant (3.22) dans la dérivée de (3.25) on aura :

$$\beta AG \left( \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) + e_0 a^2 \left( \rho A \frac{\partial^4 W}{\partial x^2 \partial t^2} - \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - Nt \frac{\partial^4 W}{\partial x^4} \right) - \rho A \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} + f(x) + Nt \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} = 0 \quad (3.26)$$

En remplaçant (3.23) et (3.25) dans la deuxième dérivée de (3.24):

$$e_0 a^2 \left( \rho I \frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^2 \partial t^2} \right) + EI \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial W}{\partial x} + \Psi \right) - \rho I \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (3.27)$$

Trouver une solution analytique est possible pour les conditions aux limites simplement pris en charge pour le problème actuel, la poutre du SWNT est supposée simplement appuyée. Par conséquence, les conditions aux limites sont de la forme suivante [Benzair 2008] :

$$W = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x)$$

$$\Psi = \bar{\Psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x) \quad (3.28)$$

$$f = -KW$$

$$Nt = -\alpha EA\theta$$

En remplaçant dans (3.28) dans (3.26) et (3.27), on obtient :

$$\begin{cases} [-\beta AG\lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho A \omega^2 - K_{win} - Nt\lambda^2)]\bar{W} + [-\beta AG\lambda]\bar{\Psi} = 0 \\ [-\beta AG\lambda]\bar{W} + [-\beta AG - EI\lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)\rho I\omega^2]\bar{\Psi} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} [-\beta AG\lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho A \omega^2 - K_{win} - Nt\lambda^2)] & [-\beta AG\lambda] \\ [-\beta AG\lambda] & [-\beta AG - EI\lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)\rho I\omega^2] \end{vmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W} \\ \bar{\Psi} \end{bmatrix} = 0$$

Les solutions sont :

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{2}(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta})} \quad (3.29)$$

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\beta IG\lambda^2 + \beta AG + EI\lambda^2}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)\rho I} + \frac{K_{win} + Nt\lambda^2}{\rho A} \\ \beta = \frac{\beta EG\lambda^4}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2 \rho^2} + \frac{(\beta AG + EI\lambda^2)(K_{win} + Nt\lambda^2)}{(1 + e_0 a^2 \lambda^2)\rho^2 AI} \end{cases}$$

### 3.4.2 Résultats et discussions

Jiang et al. [Jiang 2004], a indiqué que les coefficients de dilatation thermique pour les nanotubes de carbone sont négatifs à basse température et devenir positif à haute température.

Sous l'effet de la température les coefficients de dilatation thermique des nanotubes de carbone sont considérés comme une fonction de changement de la température [Shen 2001].

$\alpha = \alpha^0(1 + 0.002\theta)$  Où  $\alpha^0 = -1.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . [Benzair 2008] est le coefficient de dilatation thermique du nanotube de carbone et  $\alpha$  est en fonction de la température.



$K_{win} = k^0(1 - 0.0003\theta)$  Où  $k^0 = 0.89995035$  est la rigidité du milieu élastique et  $K_{win}$  dépend de la température.

$E = E^0(1 - 0.0005\theta)$  Où ( $E^0$ ) est le module de Young pris du tableau (3.1) et avec (E) varie en fonction de la température.

Pour étudier l'effet de paramètre de petit échelle et le changement de la température sur les vibrations d'un nanotube de carbone monocouche SWCNT, les résultats, incluent l'effet thermique et les paramètres non locaux sont comparés. En outre, les caractéristiques de vibration de différent nanotube SWCNT sont comparées pour but d'explorer l'effet de la chiralité.

Le rapport des résultats avec le changement de la température et le paramètre non-local est donné par:

$$\chi_{th} = \frac{\omega_{Nt}}{\omega_{Nt0}} \quad (3.30)$$

Où ( $\omega_{Nt}$ ) est la fréquence basée sur le modèle nonlocal Timoshenko inclue l'effet thermique, et la fréquence ( $\omega_{Nt0}$ ) est basée sur le modèle non local Timochenko sans effet thermique.

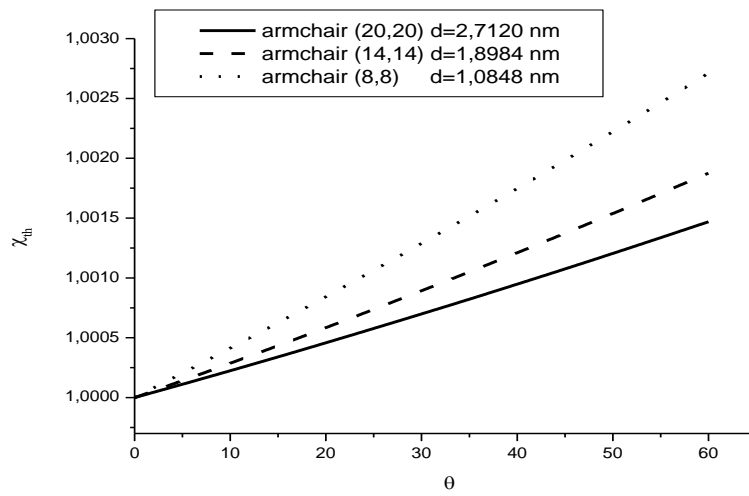


Figure (3.11) L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type armchair et ( $L/d = 10, N = 1$ ).

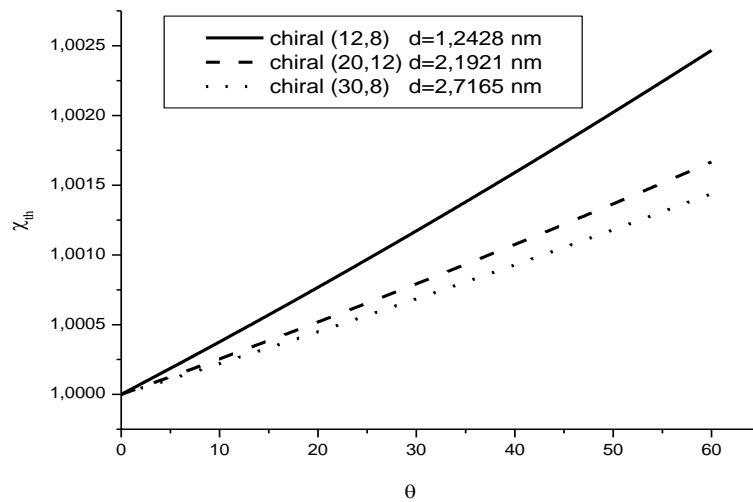
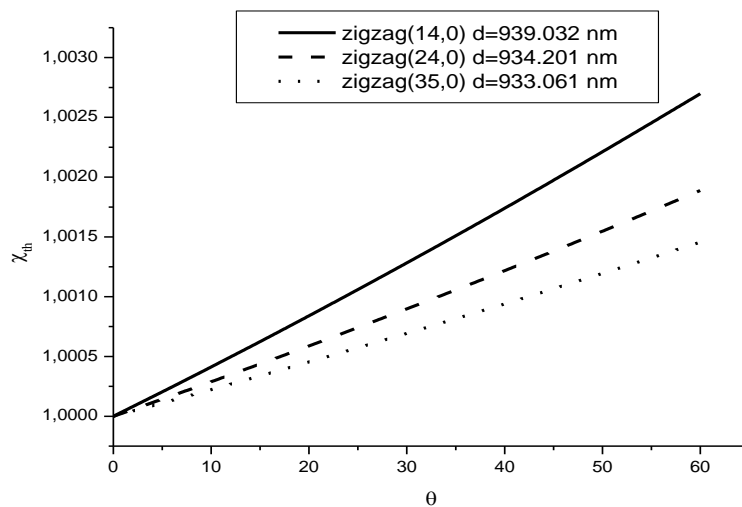
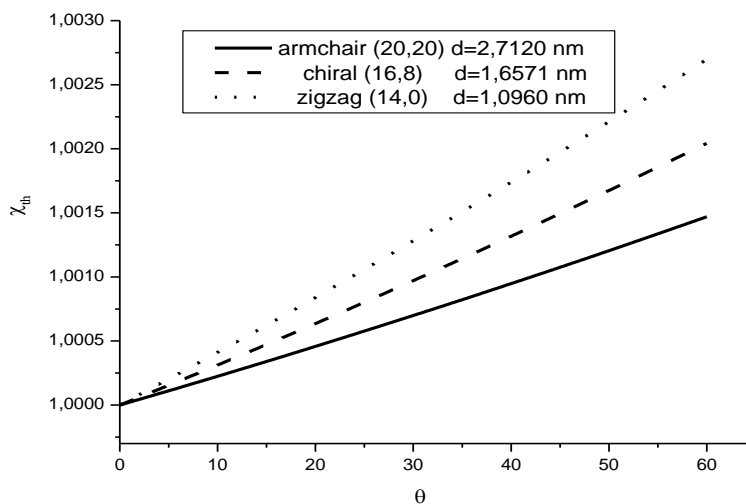


Figure (3.12) L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type chiral et ( $L/d = 10, N = 1$ ).



**Figure (3.13)** L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag et ( $L/d = 10, N = 1$ ).



**Figure (3.14)** L'effet de la température sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type armchair, chiral, zigzag et ( $L/d = 10, N = 1$ ).

L'effet de changement de la température sur les fréquences de vibration avec le rapport ( $L/d=10$ ) et le mode vibratoire ( $N=1$ ). Il est vu que les rapports de fréquences ( $X_{th}$ ) varie linéairement avec le changement de température. Le rapport ( $X_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température ( $(\theta)$ ), ce qui indique que l'effet du changement de température conduit à une augmentation de la fréquence fondamentale.

Les tableaux suivants (3.4, 3.5 et 3.6) montrent que le rapport de fréquence est affecté par les deux paramètres de la température et de la chiralité, il accroit avec leur augmentation.

**Tableau (3.4)** Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type armchair pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $\epsilon_0 a = 2nm$ ,  $L/d=10$ ).

(n,m)	N=1			N=6		
	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$
<b>armchair</b>						
(8,8)	0,9258254	0,9261972	0,9265903	0,2787134	0,2791275	0,2795865
(10,10)	0,9542755	0,9545106	0,9547579	0,3406287	0,3409608	0,3413288
(12,12)	0,9699863	0,9701432	0,9703080	0,3984213	0,3986958	0,3990000
(14,14)	0,9792914	0,9794015	0,9795163	0,4518448	0,4520766	0,4523334
(16,16)	0,9850898	0,9851697	0,9852533	0,5008205	0,5010195	0,5012399
(18,18)	0,9889759	0,9890355	0,9890977	0,5454497	0,5456228	0,5458143
(20,20)	0,9915988	0,9916446	0,9916923	0,5858822	0,5860342	0,5862023

**Tableau (3.5)** Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type chiral pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $\epsilon_0 a = 2nm$ ,  $L/d=10$ ).

(n,m)	N=1			N=6		
	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$
<b>chiral</b>						
(12,6)	0,9447389	0,9450203	0,9453171	0,3152821	0,3156448	0,3160466
(14,6)	0,9572115	0,9574322	0,9576647	0,3485095	0,3488330	0,3491915
(16,8)	0,9713802	0,9715305	0,9716878	0,4045370	0,4048063	0,4051046
(18,9)	0,9784644	0,9785785	0,9786977	0,4453696	0,4456063	0,4458685
(20,12)	0,9858158	0,9858920	0,9859716	0,5047617	0,5049587	0,5051768
(24,11)	0,9890032	0,9890629	0,9891250	0,5433263	0,5435009	0,5436940
(30,8)	0,9917949	0,9918399	0,9918865	0,5865763	0,5867282	0,5868962

**Tableau (3.6)** Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différentes chiralité, nombre de mode (N) et températures avec ( $\epsilon_0 a = 2nm$ ,  $L/d=10$ ).

(n,m)	N=1			N=6		
	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$	$\theta=0$	$\theta=30$	$\theta=60$
<b>zigzag</b>						
(14,0)	0,9272624	0,9276273	0,9280132	0,2813474	0,2817575	0,2822118
(17,0)	0,9522400	0,9524849	0,9527429	0,3350608	0,3353992	0,3357742
(21,0)	0,9706843	0,9708379	0,9709989	0,4018687	0,4021402	0,4024409
(24,0)	0,9787794	0,9788921	0,9790099	0,4481599	0,4483945	0,4486543
(28,0)	0,9855378	0,9856155	0,9856967	0,5046985	0,5048952	0,5051130
(31,0)	0,9888307	0,9888909	0,9889539	0,5432788	0,5434531	0,5436459
(35,0)	0,9918329	0,9918775	0,9919240	0,5898465	0,5899966	0,5901625

**Tableau (3.7)** Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche pour différentes chiralité, module de winkler ( $K_0$ ), températures( $\theta=25^\circ$ ) et rapport ( $L/d$ ), ( $e_0 a = 2nm$ ), ( $N=1$ ).

(n,m)	L/d =5		L/d =60	
	$k_0 \neq 0$	$k_0 = 0$	$k_0 \neq 0$	$k_0 = 0$
<b>armchair</b>				
(8,8)	0.67518163	0.65384553	0.99999508	0.99569455
(10,10)	0.75347466	0.73375757	0.99999758	0.99732152
(12,12)	0.80948761	0.79167997	0.99999866	0.99849193
(14,14)	0.85008278	0.83403460	0.99999922	0.99875648
(16,16)	0.87990326	0.86546804	0.99999940	0.99891481
(18,18)	0.90234045	0.88919695	0.99999950	0.99896054
(20,20)	0.91938401	0.90742177	0.99999959	0.99905632
<b>chiral</b>				
(12,6)	0.72418640	0.70350601	0.99999675	0.99671535
(14,6)	0.76221127	0.74247971	0.99999790	0.99757094
(16,8)	0.81474095	0.79700732	0.99999886	0.99842246
(18,9)	0.84576592	0.82937455	0.99999897	0.99798671
(20,12)	0.88250218	0.86769226	0.99999910	0.99884991
(24,11)	0.90164962	0.88813383	0.99999960	0.99915671
(30,8)	0.91993125	0.90768805	0.99999978	0.99946823
<b>zigzag</b>				
(14,0)	0.67912557	0.65769497	0.99999533	0.99595325
(17,0)	0.74723577	0.72739992	0.99999744	0.99723593
(21,0)	0.81237844	0.79471099	0.99999864	0.99815555
(24,0)	0.84759119	0.83140369	0.99999897	0.99837398
(28,0)	0.88210236	0.86769230	0.99999970	0.99944181
(31,0)	0.90136869	0.88813385	0.99999953	0.99938219
(35,0)	0.92093245	0.90906101	0.99999981	0.99956100

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé l'effet de la température, la chiralité et l'impact ou bien l'influence du milieu élastique (matrice en polymère) sur la vibration d'un nanotube de carbone. Donc à cet effet nous avons divisé notre travail en deux parties pour atteindre notre objectif et aussi pour faire une étude plus approfondie sur ce phénomène (comportement vibratoire d'un nanotube dans un milieu élastique sous l'effet thermique):

Dans la première partie (A) nous avons étudié la vibration d'un nanotube de carbone mono couche SWCNT entouré par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la

théorie l'élasticité non locale. Cette étude présente l'influence de la rigidité du milieu élastique sur le rapport de fréquences.

Selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance du rapport de fréquences sur la chiralité de SWCNT, le nombre de mode (N), le rapport (L/d), le paramètre nonlocal ( $e_0 a$ ) et le paramètre Winkler.

Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi$ ) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle nonlocal Timochenko diminuent avec l'augmentation du nombre de mode (N) et le paramètre ( $e_0 a$ ), et augmentent avec l'augmentation du rapport (L/d) et la rigidité du milieu élastique.

Par contre dans la deuxième partie (B) nous avons étudié l'effet thermique sur la fréquence de vibration des nanotubes de carbone monocouche SWCNTs basées sur la théorie non locale de Timoshenko. Des formulations théoriques comprennent l'effet de petite échelle, le changement de température et de la chiralité du nanotube. Selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance des fréquences de vibration sur la chiralité du nanotube de carbone.

Et ainsi que le rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la variation de la température.

# *Chapitre 4. L'influence des conditions aux limites sur le comportement vibratoire d'un nanotube type armchair en milieu élastique sous l'effet thermique*

---

## **4.1 Introduction**

Dans le cas des poutres vibrants transversalement, la détermination de fréquence fondamentale se fait en résolvant une équation différentielle de quatrièmes ordres. En raison de la large application des nanotubes de carbone, Plusieurs recherches ont été menées sur le comportement mécanique et thermique des Nanotubes de carbone [Zidour.M 2012], [Tounsi. A 2013],[ Marmu T.2010].

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les vibrations libres transversales d'un nanotube de carbone monocouche type armchair entouré par une matrice de polymère sous une charge thermique aux différentes conditions d'appuis en utilisant le modèle élastique non local de la poutre Euler-Bernoulli. Pour atteindre cet objectif nous nous basons sur l'équation

différentielle du modèle élastique non local de la poutre Euler-Bernoulli. Ensuite, nous allons étudier les différents paramètres qui influent sur la vibration libre d'un nanotube en carbone monocouche de type armchair tels que le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $N$ ), le coefficient de Winkler, la chiralité du nanotube ( $n, m$ ), les conditions d'appuis et le changement de la température( $\theta$ ).

#### 4.2 Formulation Mathématique :

L'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche basé sur la théorie non-locale d'Euler-Bernoulli sous l'effet thermique et le milieu élastique est donnée par :

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e_0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - f(x) - N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (4.1)$$

#### 4.3 Les Solutions Mathématique

Des solutions analytiques sont obtenues de l'équation (4.1) on gardant la même géométrie du nanotube de carbone pour différents condition aux limites (S-S, C-C, C-S, C-F). Pour des vibrations harmoniques, le déplacement peut être exprimé :

$$w(x, t) = w(x).e^{i\omega t} \quad (4.2)$$

$\omega$  : Les fréquences fondamentales du nanotube de carbone.

Substituant l'équation (4.2) dans l'équation (4.1) nous donne:

$$\frac{\partial^4 w(x)}{\partial x^4} + \left( \frac{\varpi^2 \rho A e_0a^2 - K_{win} e_0a^2 - N_t}{EI + e_0aN_t} \right) \frac{\partial^2 w(x)}{\partial x^2} - \left( \frac{-K_{win} + \varpi^2 \rho A}{EI + e_0aN_t} \right) w(x) = 0 \quad (4.3)$$

Equation 4.3 c'est une équation linéaire, homogène avec des coefficients constantes, elle a une solution particulière de forme  $e^{\lambda x}$ , l'équation est caractérisée par :

$$\lambda^4 + \left( \frac{\varpi^2 \rho A e_0a^2 - K_{win} e_0a^2 - N_t}{EI + e_0aN_t} \right) \lambda^2 - \left( \frac{-K_{win} + \varpi^2 \rho A}{EI + e_0aN_t} \right) = 0$$

$$\Omega^4 = \left( \frac{\varpi^2 \rho A e_0a^2 - K_{win} e_0a^2 - N_t}{EI + e_0aN_t} \right), \beta^4 = \left( \frac{-K_{win} + \varpi^2 \rho A}{EI + e_0aN_t} \right)$$

Avec les solutions :



$$\lambda_1^2 = \frac{1}{2} \left( - \left( \frac{\varpi^2 \rho A e 0 a^2 - K_{win} e 0 a^2 - N_t}{EI + e 0 a N_t} \right) + \sqrt{\left( \frac{\varpi^2 \rho A e 0 a^2 - K_{win} e 0 a^2 - N_t}{EI + e 0 a N_t} \right)^2 + 4 \left( \frac{-K_{win} + \varpi^2 \rho A}{EI + e 0 a N_t} \right)} \right)$$

$$\lambda_2^2 = - \frac{1}{2} \left( \left( \frac{\varpi^2 \rho A e 0 a^2 - K_{win} e 0 a^2 - N_t}{EI + e 0 a N_t} \right) - \sqrt{\left( \frac{\varpi^2 \rho A e 0 a^2 - K_{win} e 0 a^2 - N_t}{EI + e 0 a N_t} \right)^2 + 4 \left( \frac{-K_{win} + \varpi^2 \rho A}{EI + e 0 a N_t} \right)} \right)$$

La solution générale de l'équation (4.3) de l'amplitude est décrite comme suit :

$$w(x) = A_1 \cos(\lambda_1 \cdot x) + A_2 \sin(\lambda_1 \cdot x) + A_3 \cosh(\lambda_2 \cdot x) + A_4 \sinh(\lambda_2 \cdot x) \quad (4.4)$$

$A_1, A_2, A_3$  et  $A_4$  sont des paramètres arbitraires à déterminer; Dans cette étude on considère des poutres avec quatre différents modes d'appuis, c.-à-d., une poutre encastree aux deux extrémités (C-C), une deuxième poutre articulée en extrémité et encastree en autre (C-S), une troisième poutre articulée aux deux extrémités (S-S), et une quatrième poutre encastree en extrémité et libre en autre (C-F).

#### 4.4 Les conditions aux limites

Elles sont définies en considérant les quatre (4) grandeurs qui caractérisent le mouvement de flexion :

- Déplacement du à la flexion :  $w(x)$
- Déplacement angulaire (rotation) du à la flexion :  $\theta(x) = \frac{\partial w(x)}{\partial x}$
- Moment de flexion :  $M(x) = \frac{\partial^2 w(x)}{\partial x^2}$
- Force de cisaillement (effort de tranchant) :  $V(x) = \frac{\partial^3 w(x)}{\partial x^3}$

Les quatre conditions aux limites peuvent être obtenues comme suit :

##### 4.4.1 Encastree-Encastree (C-C):

A partir les définitions des conditions aux limites précédent on obtient ces conditions aux limites de nano-poutre encastree-encastree à  $x = 0$  et à  $x = L$ .

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} w(0) = A_1 + A_3 = 0 \\ \theta(0) = w'(0) = \lambda_1 A_2 + \lambda_2 A_4 = 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

$$x = L \Rightarrow \begin{cases} w(L) = A_1 \cos(\lambda_1 L) + A_2 \sin(\lambda_1 L) + A_3 \cosh(\lambda_2 L) + A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \\ \theta(L) = w'(L) = -\lambda_1 A_1 \sin(\lambda_1 L) + \lambda_1 A_2 \cos(\lambda_1 L) + \lambda_2 A_3 \sinh(\lambda_2 L) + \lambda_2 A_4 \cosh(\lambda_2 L) = 0 \end{cases} \quad (4.6)$$

Les équations qui représentent les conditions aux limites (CL) peuvent se mettre sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 & \lambda_2 \\ \cos(\lambda_1 L) & \sin(\lambda_1 L) & \cosh(\lambda_2 L) & \sinh(\lambda_2 L) \\ -\lambda_1 \sin(\lambda_1 L) & \lambda_1 \cos(\lambda_1 L) & \lambda_2 \sinh(\lambda_2 L) & \lambda_2 \cosh(\lambda_2 L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

La solution non triviale du déterminant de la matrice de coefficients est la suivante:

$$\begin{aligned} & -(\lambda_1 L)^2 \sinh(\lambda_2 L) \sin(\lambda_1 L) + 2(\lambda_1 L)(\lambda_2 L) - 2(\lambda_1 L)(\lambda_2 L) \cos(\lambda_1 L) \cosh(\lambda_2 L) \\ & + (\lambda_2 L)^2 \sinh(\lambda_2 L) \sin(\lambda_1 L) = 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

#### 4.4.2 Encasté-Simple :

Les conditions aux limites aux extrémités de nano-poutre Encasté-Simple sont à  $x = 0$  et à  $x = L$ .

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} w(0) = A_1 + A_3 = 0 \\ \theta(0) = w'(0) = \lambda_1 A_2 + \lambda_2 A_4 = 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

$$x = L \Rightarrow \begin{cases} w(L) = A_1 \cos(\lambda_1 L) + A_2 \sin(\lambda_1 L) + A_3 \cosh(\lambda_2 L) + A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \\ M(L) = w''(L) = -\lambda_1^2 A_1 \cos(\lambda_1 L) - \lambda_1^2 A_2 \sin(\lambda_1 L) + \lambda_2^2 A_3 \cosh(\lambda_2 L) + \lambda_2^2 A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \end{cases} \quad (4.10)$$

Les équations qui représentent les conditions aux limites (CL) peuvent se mettre sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 & \lambda_2 \\ \cos(\lambda_1 L) & \sin(\lambda_1 L) & \cosh(\lambda_2 L) & \sinh(\lambda_2 L) \\ -\lambda_1^2 \cos(\lambda_1 L) & \lambda_1^2 \sin(\lambda_1 L) & \lambda_2^2 \cosh(\lambda_2 L) & \lambda_2^2 \sinh(\lambda_2 L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

La solution non triviale du déterminant de la matrice de coefficients est la suivante:

$$\left[ (\lambda_1 L)^2 + (\lambda_2 L)^2 \right] \cdot [(\lambda_2 L) \sin(\lambda_1 L) \cosh(\lambda_2 L)] - (\lambda_1 L) \cos(\lambda_1 L) \sinh(\lambda_2 L) = 0 \quad (4.12)$$

#### 4.4.3 Simple-Simple :

Les conditions aux limites aux extrémités de nano-poutre Simple-Simple sont à  $x = 0$  et à  $x = L$ .

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} w(0) = A_1 + A_3 = 0 \\ M(0) = w''(0) = -\lambda_1^2 A_1 + \lambda_2^2 A_3 = 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

$$x = L \Rightarrow \begin{cases} w(L) = A_1 \cos(\lambda_1 L) + A_2 \sin(\lambda_1 L) + A_3 \cosh(\lambda_2 L) + A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \\ M(L) = w''(L) = -\lambda_1^2 A_1 \cos(\lambda_1 L) - \lambda_1^2 A_2 \sin(\lambda_1 L) + \lambda_2^2 A_3 \cosh(\lambda_2 L) + \lambda_2^2 A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \end{cases} \quad (4.14)$$

Ce système d'équation linéaire, homogène. Pour éviter une solution triviale, au moins l'une des constantes d'intégrations doit être différente de zéro, il faut conditionner le facteur déterminant pour être égal à zéro. Donc:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ \lambda_1 & 0 & \lambda_2 & 0 \\ \cos(\lambda_1 L) & \sin(\lambda_1 L) & \cosh(\lambda_2 L) & \sinh(\lambda_2 L) \\ -\lambda_1^2 \cos(\lambda_1 L) & \lambda_1^2 \sin(\lambda_1 L) & \lambda_2^2 \cosh(\lambda_2 L) & \lambda_2^2 \sinh(\lambda_2 L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Et en plus, le système matriciel (4.15) peut être réduit à un système de deux équations à deux variables. Les deux premières équations, avec des constantes  $A_1$  et  $A_3$  peuvent être séparés et en prendre avis que  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  donc  $A_1 = A_3 = 0$

Les deux dernières relations de l'équation. (3.13 et 4.14) peuvent être écrites:

$$\begin{cases} A_1 \cos(\lambda_1 L) + A_3 \cosh(\lambda_1 L) = 0 \\ -\lambda_1^2 A_1 \cos(\lambda_1 L) + \lambda_2^2 A_3 \cosh(\lambda_2 L) = 0 \end{cases} \quad (4.16)$$

Ce système d'équation homogène avec deux variables inconnues  $A_1 \cos(\lambda_1 L)$  et  $\cosh(\lambda_1 L)$

#### 4.4.4 Encasturé-Libre :

Les conditions aux limites aux extrémités de nano-poutre Encasturé- Libre sont à  $x = 0$  et à  $x = L$ .

$$x = 0 \Rightarrow \begin{cases} w(0) = A_1 + A_3 = 0 \\ \theta(0) = w'(0) = \lambda_1 A_2 + \lambda_2 A_4 = 0 \end{cases} \quad (4.17)$$

$$x = L \Rightarrow \begin{cases} M(L) = w''(L) = -\lambda_1^2 A_1 \cos(\lambda_1 L) - \lambda_1^2 A_2 \sin(\lambda_1 L) + \lambda_2^2 A_3 \cosh(\lambda_2 L) + \lambda_2^2 A_4 \sinh(\lambda_2 L) = 0 \\ V(L) = w'''(L) = \lambda_1^3 A_1 \sin(\lambda_1 L) - \lambda_1^3 A_2 \cos(\lambda_1 L) + \lambda_2^3 A_3 \sinh(\lambda_2 L) + \lambda_2^3 A_4 \cosh(\lambda_2 L) = 0 \end{cases} \quad (4.18)$$

Les équations qui représentent les conditions aux limites (CL) peuvent se mettre sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 & \lambda_2 \\ -\lambda_1^2 \cos(\lambda_1 L) & \lambda_1^2 \sin(\lambda_1 L) & \lambda_2^2 \cosh(\lambda_2 L) & \lambda_2^2 \sinh(\lambda_2 L) \\ \lambda_1^3 \sin(\lambda_1 L) & \lambda_1^3 \cos(\lambda_1 L) & \lambda_2^3 \sinh(\lambda_2 L) & \lambda_2^3 \cosh(\lambda_2 L) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

La solution non triviale du déterminant de la matrice de coefficients est la suivante:

$$(\lambda_1 L) \cdot (\lambda_2 L) \left[ (\lambda_2 L)^4 + \sinh(\lambda_2 L) \cdot \sin(\lambda_1 L) \cdot (\lambda_1 L)^3 \cdot (\lambda_2 L) + \sinh(\lambda_2 L) \cdot \sin(\lambda_1 L) \cdot (\lambda_1 L) \cdot (\lambda_2 L)^3 - (\lambda_1 L)^4 \right] = 0 \quad (4.20)$$

On pose que :  $\lambda_1 L = Z$  et  $\lambda_2 L = \sqrt{Z^2 - \nu^2}$

L'équation (4.20) devient :

$$\left[ 2Z^2 - \nu^2 \right] \cdot \left[ (\sqrt{Z^2 - \nu^2}) \sin(Z) \cosh(\sqrt{Z^2 - \nu^2}) \right] - Z^2 \cos(Z^2) \sinh(\sqrt{Z^2 - \nu^2}) = 0 \quad (4.21)$$

Les fonctions des fréquences naturelles équation qui résultent de l'équation. (4.3) dépendent des conditions aux limites. L'équation différentielle et les conditions aux limites est également connu comme un problème de Sturm-Liouville.

#### 4.5 Résultats et discussions:

Sur la base des formules obtenues ci-dessus avec la théorie nonlocal des poutres d'Euler-Bernoulli, l'influence des conditions aux limites, le paramètre de petite échelle ( $e\theta a$ ) et le module Winkler sur le rapport de fréquences d'un nanotube de carbone monocouche type armchair sont discutés. A titre d'exemple de validation, les trois premières fréquences naturelles de la poutre non-locale Euler-Bernoulli avec différentes conditions aux limites sont étudiées et comparées avec Wang et al. (2007).[ Wang . 2007]

Les paramètres utilisés dans la validation et calculs pour le nanotube de carbone mono-couche type Armchair (SWCNT) selon Wang et al. (2007).[ Wang . 2007] sont donnés comme suit: armchair (5,5) de l'épaisseur effective du nanotube ( $t = 0.006nm$ ), la masse volumique ( $\rho = 2.3g/cm^3$ ) et le diamètre ( $d = 0.678nm$ ), le module d'Young  $E^0 = 5,5$  TPa et le coefficient de dilatation thermique à haute température  $\alpha^0 = 1,1 \times 10^{-6} K^{-1}$  (Yao et Han 2006). Et de l'autre part, le module de Young, l'expansion de coefficient thermique de NTCs et la constante du ressort de la matrice de polymère ( $k$ ) sont dépendants à la température, qui sont considérés comme une fonction de changement de la température comme suit [Avsec et Oblak 2007]:

$$E = E^0(1 - 0.0005\theta), \quad \alpha = \alpha^0(1 + 0.002\theta) \quad \text{et} \quad K_{win} = k_0(1 - 0.0003\theta)$$

Avec ( $E$ ), ( $\alpha$ ) et ( $k$ ) sont le module de Young, le coefficient de dilatation thermique et la rigidité du milieu élastique (matrice en polymère) respectivement, ils sont dépendants de la température.

Pour étudier l'influence de tous ces paramètres tels que : les conditions d'appuis, la variation de la température et le milieu élastique, et ainsi le paramètre d'échelle et les paramètres non locaux sur le comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche de type armchair (SWCNT). Les résultats incluent l'effet de tous ces paramètres sont comparés.

Les rapports des résultats avec le changement de la température et le paramètre non local à ceux qui n'ont pas de changement de température ou d'un paramètre non locale sont respectivement données par:

$$\chi_N = \frac{w_{NE}}{w_{LE}} ; \chi_{th} = \frac{w_{NE}}{w_{NE}^0}$$

Où  $(w_{NE}, w_{LE})$  sont les fréquences d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle nonlocal et local d'Euler-Bernoulli respectivement incluent l'effet thermique, et la fréquence  $(w_{NE}^0)$  est basée sur le modèle non local d'Euler-Bernoulli sans effet thermique.

**Tableau (4.1)** Les trois premières fréquences non-dimensionnelles  $(w_{NE}, w_{LE})$  de poutre nonlocal Euler-Bernoulli pour simplement appuyée, Encastrée-simple, Encastrée- Encastrée et Encastrée-Libre avec  $(k_{win}=0, \theta=0, L/d=10)$ .

$\alpha$	Mode 1		Mode 2		Mode 3	
	Wang et al (2007)	Present	Wang et al (2007)	Present	Wang et al (2007)	Present
Simply supported						
0	3.1416	3.141593	6.2832	6.283185	9.4248	9.424777
0,1	3.0685	3.068531	5.7817	5.781668	8.0400	8.039987
0,3	2.6800	2.679996	4.3013	4.301343	5.4422	5.442246
0,5	2.3022	2.302231	3.4604	3.460401	4.2941	4.294061
0,7	2.0212	2.021245	2.9585	2.958479	3.6485	3.648549
Cantilever-simple						
0	3.9266	3.926602	7.0686	7.068583	10.2102	10.210174
0,1	3.8209	3.820892	6.4649	6.464884	8.6517	8.651699
0,3	3.2828	3.282839	4.7668	4.766755	5.8371	5.837546
0,5	2.7899	2.789928	3.8325	3.832499	4.6105	4.611530
0,7	2.4364	2.436436	3.2776	3.277570	3.9201	3.921486
Cantilever-Cantilever						
0	4,7300	4.730041	7,8532	7.853205	10,9956	10.995606
0,1	4,5945	4.594457	7,1402	7.140250	9,2583	9.258343
0,3	3,9184	3.918368	5,1963	5.196310	6,2317	6.236756
0,5	3,3153	3.315323	4,1561	4.156066	4,9328	4.948517
0,7	2,8893	2.889340	3,5462	3.546228	4,1996	4.223876
Cantilever-Free						
0	1.8751	1.875104	4.6941	4.694091	7.8548	7.854758
0,1	1.8792	1.879171	4.5475	4.547483	7.1459	7.145895
0,3	1.9154	1.915370	3.7665	3.766536	5.2988	5.298544
0,5	2.0219	2.021921	2.9433	2.943266	-	-
0,7	-	-	-	-	-	-

Le tableau (4.1) représente une validation de notre modèle analytique, pour cela nous avons comparé les trois premières fréquences adimensionnelles de nano-poutre non-local pour quatre types de conditions aux limites pour  $L/d=10$  obtenus par le présent modèle, avec

les résultats de Wang et al. (2007) ) [ Wang . 2007]. On peut voir dans le tableau (4.1) la bonne entente de le modèle proposé de la solution avec divers petits paramètres d'échelle.

L'effet de la température et le paramètre de module Winkler ont été considérés ici. Le détail de la première de trois non-dimensionnel fréquence ( $w_{NE}, w_{LE}$ ) pour quatre types de conditions aux limites avec et sans milieu élastique utilisant nonlocal modèle de poutre Euler-Bernoulli sont énumérés dans le tableau (4.2). Le rapport de la longueur au diamètre ( $L / d$ ), est 10 et les coefficients d'échelle ( $\alpha = 0, 0,5, 1$ ) avec  $\alpha$  est le rapport ( $e0a / L$ ).

Les résultats montrent la dépendance de la fréquence du nombre de modes et le milieu élastique. Il est à noter que la fréquence augmente lorsque le milieu élastique est négligé, et vice versa, le taux d'augmentation de la fréquence diminue, et devient plus significatif si le paramètre à petite échelle plus élevé. En plus, il est clairement que la fréquence augmente lorsque le nombre de mode de vibration augmente.

**Tableau (4.2)** l'effet de module de Winkler sur les trois premiers fréquences non-dimensionnel  $\sqrt{\lambda}$  de la poutre nonlocal Euler-Bernoulli pour les quatre type des conditions aux limites avec ( $L/d=10, \theta=0$ ).

$\alpha$	Sans milieu élastique			avec milieu élastique		
	mode 1	mode 2	mode 3	mode 1	mode 2	mode 3
<b>simplement appuyée</b>						
0	3.141593	6.283185	9.424778	3.102895	6.278431	9.423370
0.5	2.302231	3.460401	4.294057	2.198958	3.431617	4.279104
1	1.730201	2.491001	3.061400	1.435812	2.411026	3.019494
<b>Encastrée-simple</b>						
0	3.926602	7.068583	10.210176	3.907000	7.065245	10.209068
0.5	2.789928	3.832503	4.609050	2.734029	3.811403	4.598745
1	2.078038	2.760644	3.289952	1.932109	2.702868	3.257411
<b>Encastrée- Encastrée</b>						
0	4.730041	7.853205	10.995598	4.718871	7.850772	10.994718
0.5	3.315323	4.156077	4.925093	3.282515	4.139579	4.929401
1	2.461007	2.982564	3.528925	2.377862	2.937074	3.494937
<b>Encastrée-Libre</b>						
0	1.875104	4.694091	7.854758	1.663131	4.682661	7.852326
0.5	2.021921	2.943266	4.745964	1.861268	2.895940	-
1	3.430133	5.158199	-	4.316503	5.259422	-

Les résultats du tableau (4.3) montrent la dépendance de la fréquence des trois premiers non-dimensionnels fréquence pour les quatre types de conditions aux limites avec le

changement de température en utilisant nonlocal modèle de faisceau d'Euler-Bernoulli. Le rapport de la longueur au diamètre ( $L / D$ ) est de 10 et les coefficients d'échelle ( $\alpha = 0, 0,5, 1$ ). Nous ne considérons que les valeurs de changement de température  $\theta = 20, 40$  et  $60$ .

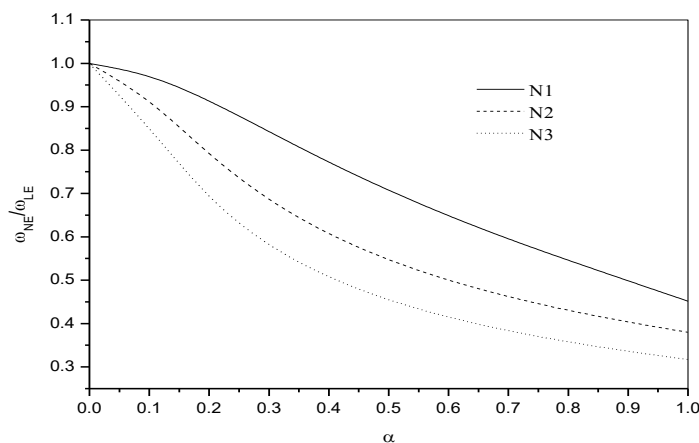
Il est à noter que les trois premières fréquences non-dimensionnelle  $w$  diminue à mesure que les changements de température ( $\theta$ ) augmente, et devient plus significatif avec le paramètre à petite échelle, cette dépendance de la fréquence sur le changement de température apprécié dans tous les types de conditions aux limites (simplement appuyée, bi-encasté, encasté-simple et encasté-libre).

**Tableau (4.3)** L'effet de changement de la température sur les trois premiers fréquences non-dimensionnelles de la poutre non-local Euler-Bernoulli pour les diverses conditions d'appuis avec ( $k_{win}=0.1$  end  $L/d=10$ ).

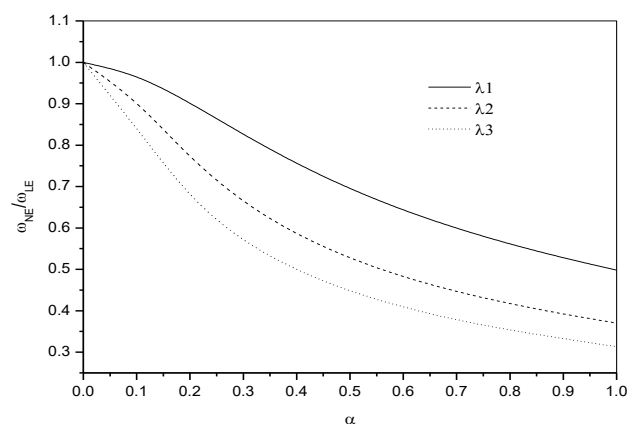
$\alpha$	$\theta=20$			$\theta=40$			$\theta=60$		
	mode 1	mode 2	mode 3	mode 1	mode 2	mode 3	mode 1	mode 2	mode 3
<b>Simplement appuyée</b>									
0	3.140149	6.282464	9.424297	3.138592	6.281686	9.423779	3.136921	6.280853	9.423224
0.5	2.298556	3.456074	4.288967	2.294578	3.451396	4.283459	2.290293	3.446363	4.277537
1	1.721497	2.479342	3.047268	1.711975	2.466599	3.031828	1.701592	2.452723	3.015015
<b>Encastée-simple</b>									
0	3.925740	7.068032	10.209773	3.924811	7.067439	10.209345	3.923814	7.066803	10.208882
0.5	2.786133	3.827857	4.605396	2.782029	3.822837	4.598782	2.777612	3.817439	4.592335
1	2.068080	2.747828	3.276684	2.057194	2.733830	3.258797	2.045334	2.718583	3.241230
<b>Encastée- Encastée</b>									
0	4.729514	7.852774	10.995267	4.728946	7.852309	10.994903	4.728337	7.851812	10.994519
0.5	3.311178	4.151120	4.936803	3.306698	4.145768	4.910722	3.301876	4.140006	4.927703
1	2.449488	2.968739	3.509447	2.436898	2.953687	3.489844	2.423189	2.937272	3.477198
<b>Encastée-Libre</b>									
0	1.875694	4.693508	7.854328	1.876330	4.692880	7.853866	1.877012	4.692207	7.853370
0.5	2.020635	2.938950	5.056004	2.019253	2.934278	4.883250	2.017773	2.929246	4.972020
1	4.804948	5.153067	-	-	-	-	-	-	-



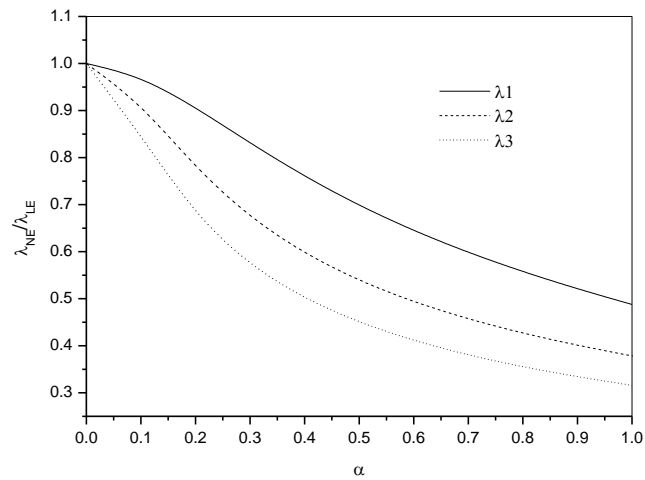
Les figures suivantes montrent la dépendance des rapports de fréquences sur la petite échelle et vibrationnelle nombre de mode (SWCNT) noyées dans un milieu élastique utilisant des effets thermiques. Le rapport de fréquence sert d'index pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur la solution de vibration CNT. On observe sur les figures suivantes que les rapports de fréquences sont inférieurs à l'unité. Cela signifie que l'application du modèle poutre locale d'Euler-Bernoulli pour l'analyse CNT conduirait à une surestimation de la fréquence si l'effet d'échelle entre les atomes de carbone individuels dans CNTs est négligé. Toutefois, pour les grandes valeurs de  $\alpha$ , cette dépendance devient très grande. Cependant, le petit effet d'échelle rend la poutre plus souple. Dans d'autres, les résultats rapports de fréquence pour les différents types de conditions aux limites sont assez différents. La raison de cette différence est que les conditions aux limites jouent un rôle très important pour changer la fréquence de la vibration d'un nanotube en carbone.



**Figure (4.1)** l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une poutre simple-simple avec ( $k_{win}=0.1$ ,  $\theta=40$ ,  $L/d=10$ ).



**Figure (4.2)** l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une poutre encasté-encasté avec ( $k_{win}=0.1$ ,  $\theta=40$ ,  $L/d=10$ ).



**Figure (4.3)** l'effet de petite échelle sur les trois premiers modes de fréquence d'une poutre encastré-simple avec ( $k_{win}=0.1$ ,  $\theta=40$ ,  $L/d=10$ ).

#### 4.6 Conclusion

Ce chapitre étudie l'analyse de fréquence non-dimensionnelle de nanotube en carbone (SWCNT) entouré par un milieu élastique, y compris les effets thermiques et les conditions aux limites, sur la base théorie des poutres non-locale Euler-Bernoulli. Des formules mathématiques ont été développées pour prédire le comportement vibratoire d'une courte poutre en carbone monocouche (SWCNT) entouré par matrice polymère sous l'effet thermique avec les différents types de conditions aux limites. Les formulations théoriques comprennent le petit effet d'échelle, le nombre de mode, le rapport d'aspect ( $\alpha=e0a/L$ ), le milieu élastique et les effets thermiques. D'après la validation de notre modèle il y a un très bon accord a été observé d'après les comparaisons qui ont été faites avec les études en littérature.

Selon l'étude de ce chapitre, les résultats ont montré la dépendance de la fréquence non-dimensionnelle d'un nanotube en carbone avec les coefficients à petite échelle, le rapport ( $\alpha=e0a/L$ ), le changement de la température, le nombre de mode et le paramètre de module Winkler. Cependant, on observe que l'effet de petite d'échelle rend la poutre plus souple et les

résultats des rapports de fréquence pour des différents types de conditions aux limites sont tout à fait différents. La raison de cette différence qu'il y a un effet très important des conditions aux limites. En outre, il est clair que l'augmentation du nombre de mode de vibration conduit à la plus grande dépendance. Cette dépendance dans les modes plus élevés est attribuée à l'influence de petite longueur d'onde. En conclusion, nous pouvons dire que pour réduire la dégradation des structures sous l'effet de la vibration en utilisant des matériaux élastique.

## Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ce travail, nous avons développé une étude analytique. Cette étude détermine l'effet thermique, chiralité, les conditions aux limites et les différents paramètres pouvant influencer sur le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone par l'utilisation du modèle élastique non-local de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko.

Ce travail qui concerne d'une façon globale, la diminution et la résolution des problèmes de vibration rencontrés dans les structures à l'aide de nanocomposites polymère/NTC. Pour réaliser ce travail nous nous sommes basés sur trois approches essentielles : premièrement, l'analyse de la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche intégré dans un milieu élastique. Deuxièmement, c'est la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche intégré dans un milieu élastique, mais cette fois sous l'effet thermique. Troisièmes l'analyse de l'influence des conditions d'appuis sur le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone monocouches intégré dans un milieu élastique et sous l'effet thermique: tout en se basant sur les modèles non local d'une poutre Euler-Bernoulli et de Timoshenko et en déterminant les différents paramètres pouvant influencer sur la distribution de la vibration, en présence et en absence de chaleur.

Ces modèles permettent de déterminer la distribution des rapports des fréquences  $(\omega_{NT}/\omega_{LT})$  et  $(\frac{\omega_{Nt}}{\omega_{Nto}})$  d'un nanotube de carbone entouré par un milieu élastique. Le paramètre  $(e0a)$ , le nombre de mode (N), le rapport  $(L/d)$ , la température et le coefficient élastique  $(Kwin)$  ont été changés à chaque fois.

En se basant sur la théorie de l'élasticité non-locale, et selon l'étude menée qui a conclu que le rapport de fréquences dépend de la chiralité du (SWCNT), le nombre de mode (N), le rapport  $(L/d)$ , le paramètre nonlocal  $(e0a)$  et le paramètre  $(Kwin)$ . En d'autres termes ce rapport de fréquences  $(\gamma)$  diminuent avec l'augmentation du nombre de mode (N) et le paramètre  $(e0a)$ , et augmentent avec l'augmentation du rapport  $(L/d)$  et la rigidité du milieu élastique. Il est clair que l'effet à petite échelle est important pour les nanotubes courts.

Ensuite, et en se basant sur la même théorie d'élasticité non local et en introduisant l'effet thermique sur le modèle précédent, on a remarqué une dépendance du rapport des

fréquences ( $\omega_{Nt}/\omega_{Nt0}$ ) sur la variation des paramètres (l'effet à petite échelle  $e0a$ , la chiralité du nanotube, et de variation de la chaleur), autrement dit, le rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ) s'amplifie avec l'augmentation de la variation de la température.

Pour l'influence des conditions d'appuis sur le comportement et la distribution de la vibration d'un nanotube de carbone monocouche type armchair (SWCNT) entouré par une matrice polymère (un milieu élastique) sous l'effet de la température, nous nous basons sur la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli. Nous avons trouvé que les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) pour haute température diminuent avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et le paramètre ( $e0a$ ), et elles augmentent avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) et la rigidité du milieu élastique.

Après les résultats obtenus et pour mieux cerner le comportement vibratoire des nanotubes de carbone entourés par une matrice polymère nous envisageons les perspectives suivantes :

- L'effet thermique sur la vibration d'un nanotube de carbone mono couche entouré selon le modèle des fondations élastiques (Pasternak).
- L'effet hydrostatique hydrodynamique sur vibration d'un nanotube de carbone multi couche le cas de renforcement des ouvrages hydrauliques.
- Analyse la vibration forcée des nanotubes de carbone sans et avec milieu élastique.
- Analyse la vibration sous les charges mobiles des nanotubes de carbone sans et avec milieu élastique.

Enfin, on peut dire que cette contribution s'inscrit dans le cadre des recherches de notre laboratoire dans le domaine des matériaux nanocomposites à base de nanotube de carbone. Ainsi que, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.

## Références

---

### « A »

- [Abrahamson 1973] J. Abrahamson, Carbon, 1973, 11, 337
- [Ajayan 1997] Ajayan P.M, Ebbesen.T.W, rep.prog.phys.60, 1025-1062(1997)
- [Aubouin1968] J. Aubouin, R. Brousse, J. P. Lehman, Précis de Géologie, Ed. Dunod, Paris (1968)
- [Avouris1999] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, R.E. Walkup, Appl. Surf.Sci., 141, 201 (1999)

### « B »

- [Bae2005] E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park. Chemistry of Materials 17 (2005) 5141
- [Bao 2004] Bao,W.X,Zhu,ch.ch.,Cui,W.Zh Simulation of young's modulus of single walled carbon nanotube by molecular dynamics.Physica B352,(2004)156-163
- [Baughman 1999 ] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G.Wallace, A. MAzzoldi, D. De Rosi, A.G. Rinzler, O. Jachinski, S. Roth, M. Kertesz, Science. 284 (1999) 1340.
- [Baughman 1999] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G.Wallace, A. MAzzoldi, D. De Rosi, A.G. Rinzler, O. Jachinski, S. Roth, M. Kertesz, Science.284 (1999) 1340.
- [Benguediab .S 2014] Benguediab .S, A. Tounsi, M. Zidour, and A. Semmah, "Chirality and scale effects on mechanical buckling properties of zigzag double-walled carbon nanotubes," Composites: Part B, 57, 21-24 (2014).
- [Benzair, A 2008] Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, N. Moulay, and L. Boumia, "The thermal effect on vibration of singlewalled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory," J. Phys., D 41, 225404 (2008).
- [Berd2013] M. Berd. Mémoire de doctorat «synthèse, comportement, et caractérisation de nanostructure carbonées et composites nanotubes/fullerènes (« peapods», université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013)
- [Bernaerts 1995] D.Bernaerts, S.Amelincks, X.B.Zhang. Science, 267:1334, 1995.
- [Bernard 2007]C.Bernard.Mémoire de doctorat «propriétés mécaniques ces nanotubes de carbone et tant que nanosonde et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules», université Bordeaux 1, (2007).
- [Bernier 1993] P.Bernier, JE.Fischer, La Recherche 24 (250): 46-55, 1993 ; " Fullerène Crystals"
- [Bethune1993] D.S.Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Sovay, J. Vazquez, R.Beyers, Nature 363 603 (1993)
- [Bouderba 2010] Bouderba.B, Mémoire de magister « Etude caractéristique vibratoire des nanotubes »,université DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES,(2010)

[Bouchoux 2011] J.Bouchoux. Mémoire de doctorat «nanotubes de carbone comme sonde microscopie à force atomique : nano mécanique et étude a l'interface air-liquide de fluide complexe»

« C »

[Charlier 2002] J-C. Charlier, Accounts of Chemical Research, 35, 12, 2002; "Defects in Carbon Nanotubes"

[Chen 2002]Chen X. H., Chen C. S., Chen Q., Cheng F. Q., Zhang G., Chen Z. Z. "Nondestructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalysed CVD" Mat. Lett. 57 (2002), 734-738.

[Chen 2002] X. H., Chen C. S., Chen Q., Cheng F. Q., Zhang G., Chen Z. Z. "Nondestructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalysed CVD" Mat. Lett. 57 (2002), 734-738.

[Chen2000] P. Chen, X. Wu, J. Lin, H. Li, K. L. Tan. Carbon 38 (2000) 139.

[Coleman 2006] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon. 44 (2006) 1624.

[Colomer 1999]Colomer J. F., Piedigrosso P., FonsecaA., Nagy J. B."Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis" Synth. Metals 103 (1999), 2482-2483.

[Curl 1991] RF.Curl, RE.Smalley, Scientific American 265 (4): 54, 1991; "Fullerenes".

« D »

[Dai 1996] Dai .H, Smalley R.Chem.phys.Lett.260.471-475(1996)

[Decossas2001] S. Decossas, Thèse de Doctorat « Nano-tribologie par Microscopie de Force Atomique (AFM) sur de nanotubes de carbone» Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2001.

[Delpeux 2002]Delpeux S., Szostak K., Frackowiak E., Bonnamy S., Béguin F. "High yield of pure multiwalled carbon nanotubes from the catalytic decomposition ofacetylene on in situ formed cobalt nanoparticles" J. Nanosci. Nanotech. 2(5) (2002), 1-4.

[Diana 2007] L.Diana, Loet Leydesdorff, Scientometrics, 2007, 70, 603

[Dillon 1997] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature.386 (1997) 377.

[Dillon et al 1997] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben,Nature.386 (1997) 377.

[Donato2007] M.G. Donato, S. Galvagno, G. Messina, C. Milone, A. Pistone, S. Santangelo, Diamond and Related Materials, 16 1095 (2007).

[Dujardin 2002]Dujardin E., Meny C., Panissod P., Kintzinger J. -P., Yao N., Ebbesen T. W."Interstitial metallic residues in purified single shell carbon nanotubes" Sol. State Comm. 114 (2000), 543-546.

« E »

[Editorial 2006] G. Editorial, Carbon, 2006, 44, 1621

[Eringen 1983] Eringen A C, J Appl Phys, 54 (1983) 4703.

[Eringen 1972] Eringen AC. Nonlocal polar elastic continua. Int J Eng Sci 1972;10:1-16.

« F »

[Ferrier 2004]M.Ferrier :transport électronique dans les fils quasi unidimensionnels cohérence de phase dans les réseaux des fils quantiques et supraconductivité des cordes des nanotubes de carbone, thèse de doctorat, université de paris-sud centre d'Orsay,2004.

[Fertis 1995] D.G. Fertis. Mechanical and structural vibrations. Wiley inter science, 1995.

« G »

[Gafour .Y 2013 ] Gafour .Y, M. Zidour, A. Tounsi, H. Heireche, and A. Semmah, “Sound wave propagation in zigzag double-walled carbon nanotubes embedded in an elastic medium using nonlocal elasticity theory,” *Physica E*, 48, 118-123 (2013).

[Geradin 1993] D. Geradin, M. Rixen. Th2orie des vibrations - Application `a la dynamique des structure Masson,1993.

[Guerrero2008] A. Guerrero, J. Puerta, F. Gomez, F. Blanco *Phys. Scr* T131 014007 (2008).

« H »

[Haddad 2010] R. Haddad. Mémoire de doctorat «Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone pour le Développement de Bio-architectures Affines : Application aux Biocapteurs», l’Université de Monastir, (2010)

[Hauptmann 2003]J.R.Hauptmann : Spin-transport in carbon nanotubes, thèse master, université de copenhagen, 2003.

[Hillert 1958] M. Hillert, N.Lange, *Z Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 1958, 111, 24

[Huang 2006] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, Dresselhaus, Z.F. *Ren. Nature* 439 281 (2006)

[Heireche 2008] Heireche H, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, and E. A. Adda Bedia, “Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity,” *Physica*, E. 40, 2791 (2008).

[Heireche 2008] Heireche H, A. Tounsi, A. Benzair, and I. Mechab, “Sound wave propagation in single-carbon nanotubes with initial axial stress,” *J. Appl. Phys.*, 104, 014301 (2008).

« I »

[Iijima1991] S. Iijima, *Nature* 354 56 (1991)

[Iijima1993] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 603 (1993)

[Iijima1996] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc *J. Chem. Phys.* 104 (5) 2089 (1996)

[Ionescu 2006] R. Ionescu, E.H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.-C. Charlier, J.J. Pireaux, *Sensors and Actuators B* 113, 36–46, 2006 ; “Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers”.

« J »

[Journet 1998] Journet C. “La production de nanotubes de carbone” Thèse de l’université de Montpellier II (1998)

[Journet 1998] Journet C., Bernier P. “Production of carbon nanotubes” *App. Phys. A.* 67 (1998), 1-9.

[Jung2003] Y.J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B. Wei, R.Vajtai, P.M.Ajayan. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6859.

« K »

[Krishnan1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M. Treacy, *Physical Review B* 58 (20), 14013 (1998)

[Kroto 1985] H.W. Kroto, JR Heath, SC. Obrien, RF Curl, RE Smalley, *Nature*, 318 (6042): 162-163, 1985; ‘C60Buckminsterfullerene’

[kroto 1992] R.W.Kroto, *Carbon*, 30, 1139. 1992; ‘special issue on Fullerenes’

« L »



- [Lee 2002] Y.T Lee, J. Park, Y.S.Choi, H. Ryu, H.J. Lee. Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 7614.
- [Lee2001] C.J. Lee, J. Park, Y. Huh, J.Y. Lee. Chemical Physical Letters 343 (2001) 33.
- [Lee2003] T.Y. Lee, J.-H. Han, S.H. Choi, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, T. Jung, SeGi Yu, J. Lee, W. Yi, J.M. Kim. Surface and Coatings Technology 169-170 (2003) 348.
- [Li 1996] Li.W.Z, Qian L.X., Science 274,1701(1996)
- [Lin2007] X. Lin, M. H. Rümmele, T. Gemming, T. Pichler, D. Valentin, G. Ruani, C. Taliani Carbon 45 196 (2007)
- [Lin2007] X. Lin, M. H. Rümmele, T. Gemming, T. Pichler, D. Valentin, G. Ruani, C. Taliani Carbon 45 196 (2007).
- [Liu1986 ] Y. Liu, Sc.Obrien, Q.Zhang, J.R.Heath, F.K.Tittel, R.F.Curl, H.W.Kroto, R.E.Smalley,Chemical Physics Letters,1986, 126, 215.
- [Lu1997] J.P. Lu, Physical Review Letters 79 1297 (1997)
- « M »
- [Mdarhri2007] J. MDARHRI, Thèse de Doctorat « Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes: Approche expérimentale et modélisation » Université des sciences Kenitra, MAROC, 2007.
- « N »
- [Nesterenko 1982] A.M.Nesterenko, N.F.Kolesnik, S.Akhmatov Yu, V.I.Sukhomlin, O.V.Prilutskii, Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally, 1982, 3, 12
- [Nikolaev 1999] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A.Smith, R.E. Smalley, Chemical Physics Letters,1999, 313, 91
- [Nikolaev 1999] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A.Smith, R.E. Smalley, Chemical Physics Letters, 1999, 313, 91
- [Novoselov 2005]K.S. Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morosov, D.Jiang, M.I.K
- « O »
- [Oberlin 1976] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Journal of Crystal Growth, 1976, 32,335
- [Overney1993] G. Overney, W. Zhong, and D. Tomčnek. Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters 27 93 (1993)
- « P »
- [Pietronero 1981] L. Pietronero, S. Stassler, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 593.
- « Q »
- [Qikun 2002 ] W. Qikun, Z. Changchun, L. Weihua, W. Ting, International Journal of Hydrogen Energy.27 (2002) 497.
- [Qikun et al 2002] W. Qikun, Z. Changchun, L. Weihua, W. Ting, International Journal of Hydrogen Energy.27 (2002) 497.

« R »

- [Radushkevich1952] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, Zh. Fiz. Khim. 26, 88 1952.  
 [Rakov 2001] E.G. Rakov, Russ.Chem .Rev. 70 (2001) 827.
- [Rao 1995] C.N.R.Rao, R.Seshadri, A.Govindaraj, R.Sen, Materials Science and Engineering, 95, 209-262 1995; ‘‘Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures’’
- [Rizk 2009]S. Rizk. Mémoire de doctorat «Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procede CVD assiste par plasma microonde», l’Université Henri Poincaré, Nancy I(2009).
- [Roussel 2007] T. Roussel .Mémoire de doctorat « simulation numérique de répliques de zéolithes en carbone : structures et propriétés d’adsorption en vue d’une application au stockage d’hydrogène », Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, 2007.
- [Ruland 2003]W.Ruland, A.K.Schaper, H.Hou.Carbon, 41:423, 2003

## « S »

- [Saito 1998] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes" Imperail College Press, London (1998). (Voir aussi: P.G. Collins, Ph. Avouris, Appl. Phys. A. 74(3) (2002) 329.
- [Saito 1998].R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes" Imperail College Press, London (1998)
- [Saito 2002]R. Saito, P.G. Collins, Ph.Avouris, Appl. Phys. A. 74 (3) (2002) 329.
- [Scott 2001] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley Applied Physics A 72 573 (2001).
- [Scott2001] C.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley Applied Physics A 72 573 (2001)
- [Stone1986] A.J. Stone and D.J. Wales, Chem. Phys. Letters, 128, 5, 6, 1986; ‘‘ Theoretical Studies of Icosahedral, and some Fuzlated Species’’.
- [Strutt 1945] J.S. Strutt (Lord Rayleigh). Theory of sound. Dover publications, 1945.

## « T »

- [Tanaka 2002] H. Tanaka, M. El-Merraoui, W.A. Steele, K. Kaneko, Chem. Phys. Lett. 352 (2002)334.
- [Tanaka et al 2002] H. Tanaka, M. El-Merraoui, W.A. Steele, K. Kaneko, Chem. Phys. Lett. 352 (2002)334.
- [Tans 1998]Tans S. J., Verschueren A. R. M., Alwin R. M., Dekker C. ‘‘Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube’’ Nature 393(6680) (1998), 49-52.
- [Touns .S 2013] Touns .S, i.E. Benguediab, A. Adda Bedia, Semmah, and M. Zidour, ‘‘Nonlocal effects on thermal buckling properties of double-walled carbon nanotubes,’’ Advances in Nano Research, 1, No.1, 1-11 (2013).
- [Treacy 1996] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Nature. 381 (1996) 678.

## « V »

- [Vaccarini 1999]Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., Bernier P. ‘‘Purification procedure of carbon nanotubes’’ Synth. Metals 103 (1999), 2492-2493.

## « W »

- [Wang 2006] Wang C. M., Y. Y. Zhang, S. S. Ramesh, and S. Kitipornchai, “Buckling analysis of micro- and nano-rods/tubes based on nonlocal Timoshenko beam theory,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 3904-3909 (2006).
- [Wang 2007] Wang C M, Y Y Zhang and X Q He, Vibration of nonlocal Timoshenko beams INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING Nanotechnology 18 (2007) 105401 (9pp) doi:10.1088/0957-4484/18/10/105401
- [Wang 2005 ] Wang .Q “Wave propagation in carbon nanotubes via nonlocal continuum mechanics,” *J. Appl. Phys.*, 98, 124301 (2005).

« Y »

- [Yakobson1996] B.I. Yakobson, C.J Brabec, J. Bernholc, *Physical Review Letters* 76; 2511, 1996.
- [Yia2005] J.H. Yia, M.A. El Khakani, *Chemical Physics Letters* 413 182 2005.
- [Yu2000] M.F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, *Physical Review Letters* 84 (24), 5552 (2000)

« Z »

- [Zhou1994] O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, C.H.Chen, R.C.Haddon, A.P.Ramirez S.H.Glarum.*Science*, 263:1744, 1994.
- [Zhang 2005] Zhang .Y. Q, G. R. Liu, and X. Y. Xie, “Free transverse vibrations of double-walled carbon nanotubes using a theory of nonlocal elasticity,” *Phys.*